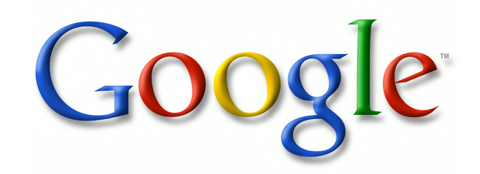
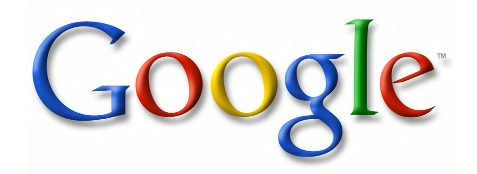
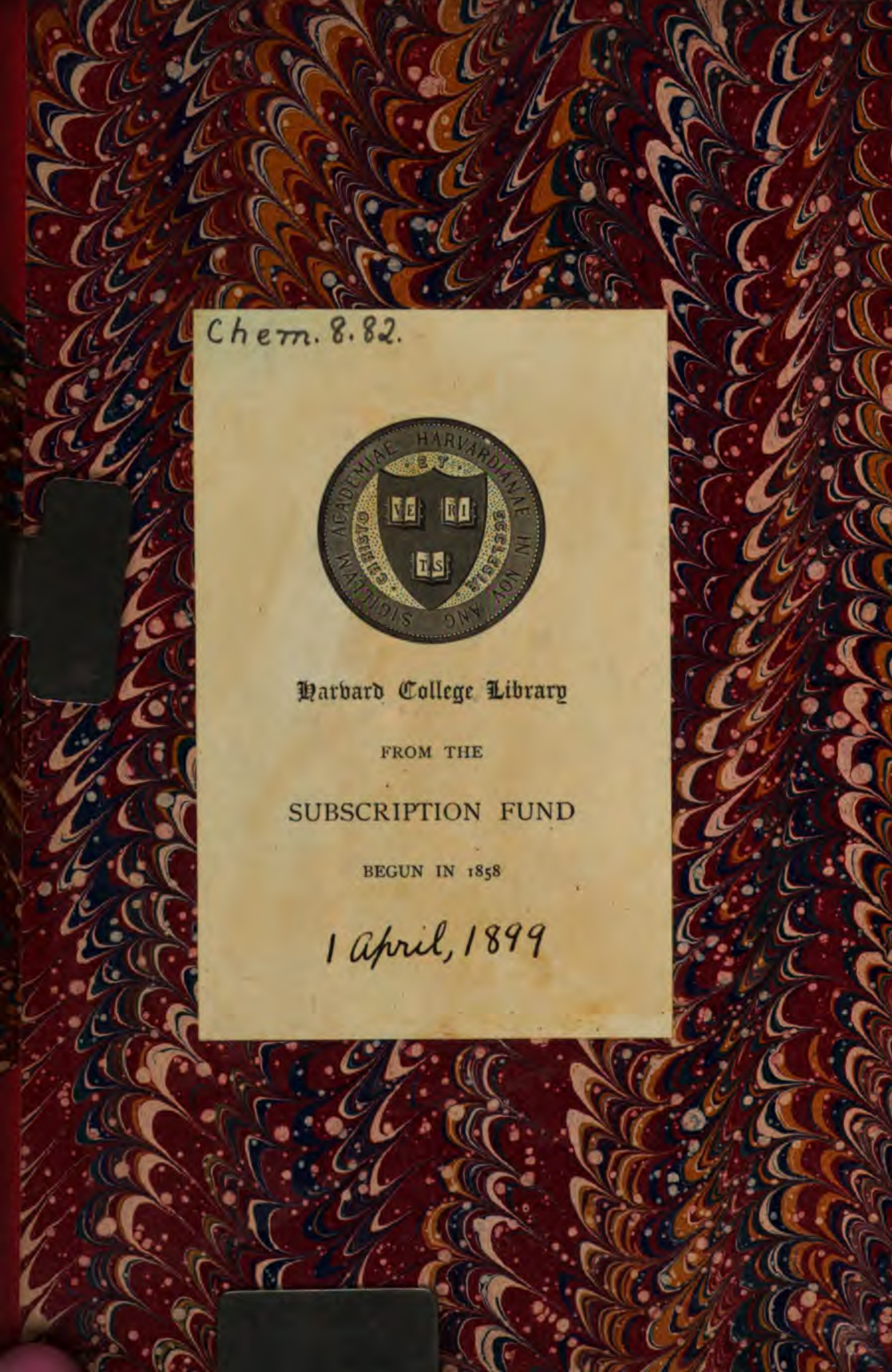


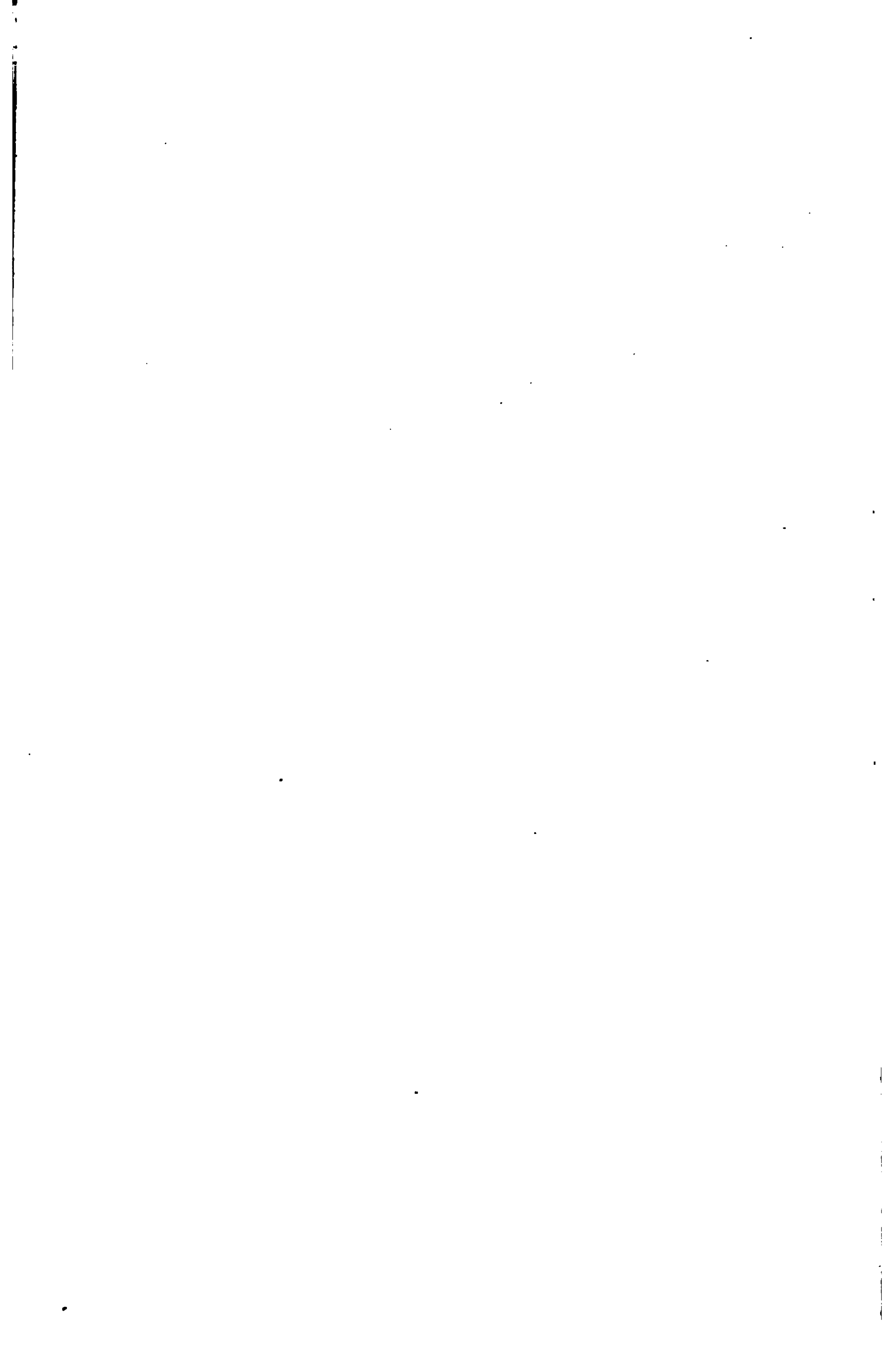


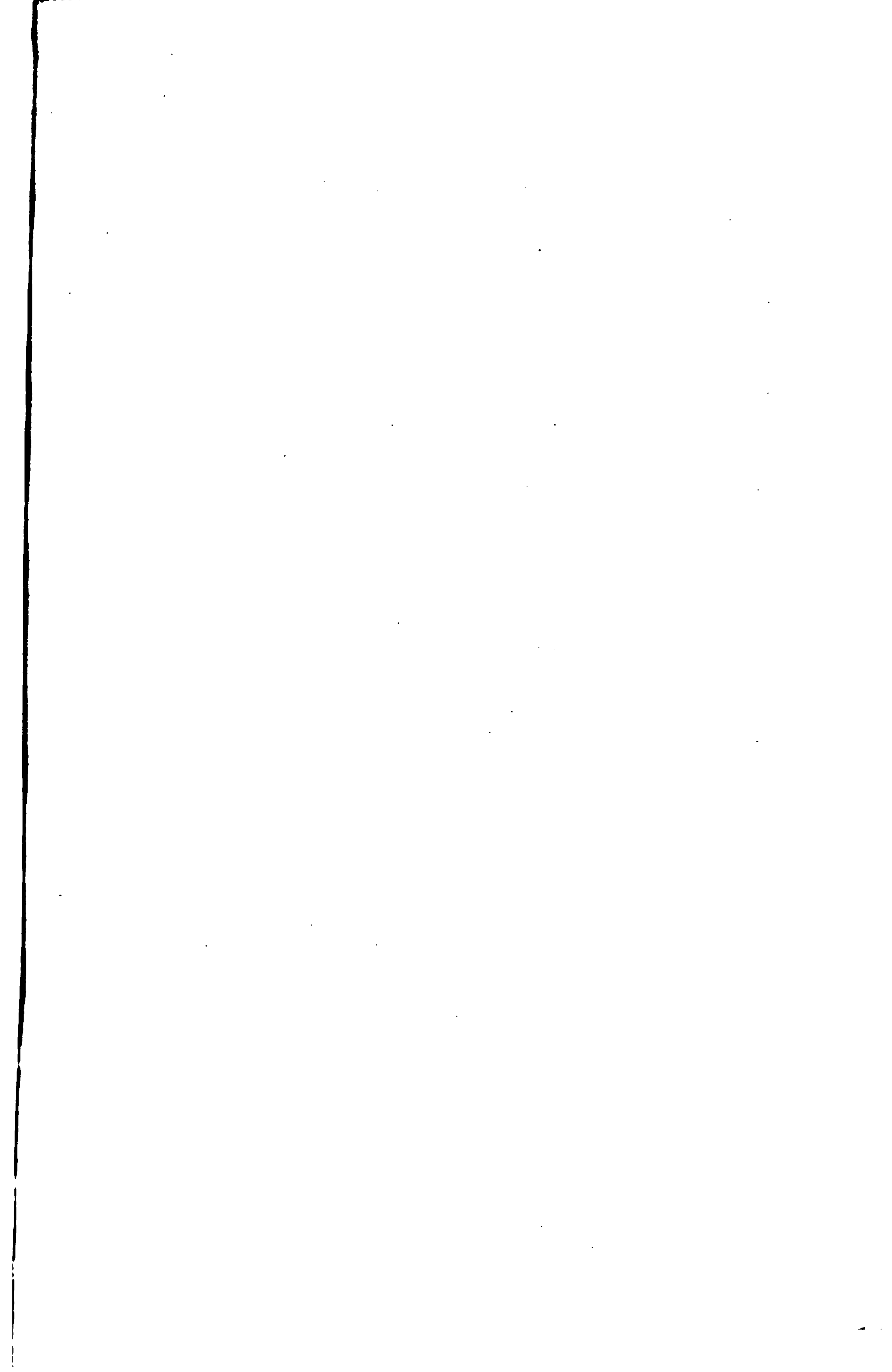


Chem. 8.82.
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS
Harvard College Library
FROM THE
SUBSCRIPTION FUND
BEGUN IN 1858
1 April, 1899









ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1895.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. ABEL-BRESLAU, PROF. DR. AHRENS-BRESLAU, DR. ALEXANDER-BERLIN, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DIETERICI-HANNOVER, PROF. DR. DRECHSEL-BERN, DR. DÜRKOPF-DARMSTADT, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, DR. B. FISCHER-BRESLAU, DR. C. FRIEDHEIM-CHARLOTTENBURG, PROF. DR. HANTZSCH-WÜRZBURG, PROF. DR. KAST-KARLSRUHE, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PLANCK-BERLIN, DR. PRAUSNITZ-BRESLAU, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, DR. SCHOLTZ-BRESLAU, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG.

MIT TEXTILLUSTRATIONEN.

DREIZEHNTER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT
1895.

W

Wasserstoff*). Geschichtliches. Die erste Nachricht von der Existenz des Wasserstoffs stammt aus dem 16. Jahrhundert. PARACELSUS erwähnt in seinem Werke »Archidoxa«, dass sich beim Auflösen von Eisen in verdünntem Vitriol »Luft erhebe und herfürbreche, gleichwie ein Wind«. Im Anfange des nächsten Jahrhunderts weist TURQUET DE MAYERNE in seiner Pharmacapoea auf die Entzündbarkeit und den üblen Geruch der so entstehenden Luft hin. Die erstere Eigenschaft wurde auch von BOYLE (2) bemerkt, von anderen dagegen, wie MAYER und BECHER, wenig beachtet. Erst LEMERY (3) schenkte ihr wieder Aufmerksamkeit. Er findet, dass ein Gemenge des Gases mit der Luft bei der Entzündung explodirt und sucht dies zu einer Erklärung für den Donner zu benützen. Nach LEMERY nahmen KUNKEL (4) und STAHL (5) in ihren Schriften auf die detonirende Eigenschaft des Gases Bezug. Weitere Beiträge zu seiner Kenntniss brachte CAVENDISH (6) bei. Er zeigt, dass die *inflammable air* — so nennt er das Wasserstoffgas — eine eigenthümliche Luft-

*) 1) KOPP, Gesch. d. Chem., 3. Thl., pag. 260. 2) BOYLE, New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672); General History of the Air (1692). 3) Memoiren der Pariser Academie für 1700. 4) KUNKEL, Laboratorium chymicum (1716). 5) STAHL, Von dem sogen. »sulphure« (1718). 6) CAVENDISH, Experiments on factitious Air (1766). 7) DE LASSONE, Memoiren der Pariser Academie (1776). 8) SCHEELE, Abh. von Feuer und Luft (1777). 9) FOURCROY, Système des connaissances chymiques (1801). 10) VOLTA, Lettera sull' aria inflamabile (1776). 11) KIRWAN, Experiments and Observations on the specific Gravities and attractive Powers of various saline Substances (1781, 82, 83). 13) BUNSEN, POGG. Ann. 83, pag. 197. 13) ACOSTA, Compt. rend. 36, pag. 779. 14) ST. CLAIRE-DEVILLE u. LEBLANC, Compt. rend. 47, pag. 317. 15) ST. CLAIRE-DEVILLE, LEBLANC, FOUQUÉ, Compt. rend. 55, pag. 75. 16) REICHARDT, POGG. Ann. (2) 103, pag. 347. 17) H. ROSE, POGG. Ann. 48, pag. 353. 18) BUNSEN, POGG. Ann. 83, pag. 197. 19) GRAHAM, Proc. R. Soc. 15, pag. 502. 20) MALLET, Proc. R. Soc. 20, pag. 365. 21) W. E. HIDDEN, Sill. Am. Journ. (3) 31, pag. 461. 22) H. PRECHT, Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 557; 1880, pag. 2326. 23) TAPPEINER, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 1734. 24) VANDEVELDE, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, pag. 367. 25) MICHAELIS, 1, pag. 98. Braunschweig 1878. 26) BUNSEN, Gasom. Methoden, Braunschweig 1857, pag. 72. 27) BERZELIUS, Lehrb. 1, pag. 147. 28) DAVY, Phil. Trans. 1808, pag. 343; GILB. Ann. d. Phys. 32, pag. 369. 29) MATTHIESSEN, Ann. Phys. Chem. 93, pag. 277. 30) CROOKES, Chem. News 6, pag. 194. 31) BUNSEN u. MATTHIESSEN, Ann. Phys. Chem. 94, pag. 107 u. 111. 32) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 108. 33) REGNAULT,

art sei, die sich nicht nur beim Lösen von Eisen, sondern auch von Zinn oder Zink in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bilde. Er erkennt auch, dass die verschiedenen Metalle verschiedene Mengen des Gases liefern, so Eisen $\frac{1}{22}$ (theoretisch: $\frac{1}{28}$), Zink $\frac{1}{24}$ (theoretisch: $\frac{1}{32}$), Zinn $\frac{1}{44}$ (theoretisch: $\frac{1}{59}$) seines Gewichts. Das spec. Gew. bestimmt er zu $\frac{1}{11}$ (richtig $\frac{1}{14}$) von dem der Luft.

Zu gleicher Zeit beschäftigen sich DE LASSONE (7) und SCHEELE (8) mit ähnlichen Untersuchungen und entdecken neue Darstellungsweisen des Wasserstoffs aus Zink und ätzendem, flüchtigem oder fixem Alkali. VOLTA findet 1777, dass das Gas bei Mischung mit Luft durch den kleinsten elektrischen Funken entzündet wird. FOURCROY (9) hält den unangenehmen Geruch des Gases für ein Specificum desselben.

Bis zu CAVENDISH ist man der Ansicht, dass alle entzündlichen Luftarten unter einander identisch sind, dass es eigentlich nur eine einzige entzündliche Luft gebe, eben den Wasserstoff, welche, durch verschiedene andere Substanzen verunreinigt, verschieden auftreten könne. Man glaubte also, dass z. B. die bei der Destillation organischer Substanzen entweichenden, entzündlichen Gase, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Aetherdampf etc. nichts anderes seien, als verunreinigter Wasserstoff. Diese Anschauung erschwerte natürlich die Kenntniss von der Constitution dieses Gases ganz bedeutend. So kommt es, dass man dasselbe im 17. Jahrhundert für den brennbaren Bestandtheil der Metalle hält; LEMERY nennt es — der damals herrschenden Anschauung gemäss — den Schwefel der Metalle, VOLTA (10) den »luftigen Schwefel«, *sulfo aereo*. SCHEELE betrachtete es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiston, die Anhänger STAHL's hielten das Phlogiston für den Hauptbestandtheil des Gases; die meisten Anhänger aber findet die von KIRWAN (11) vertheidigte Ansicht, dass Wasserstoffgas und Phlogiston identisch seien. Allen diesen Anschauungen macht die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers (s. dort) ein Ende, in Folge deren LAVOISIER dem Gase den Namen *Hydrogène, Hydrogenium, Wasserstoff* giebt.

Vorkommen: In freiem Zustande kommt Wasserstoff auf der Erde allerdings nur in geringen Mengen und mit anderen Gasen gemischt, vor in den Gas-

Ann. chim. et phys. (3) 43, pag. 477. 34) ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 70, pag. 1105 u. 1201; 71, pag. 30; Ann. Chem. Phys. 157, pag. 11. 35) MILLON, POGG. Ann. 66, pag. 449. 36) BARRESWILL, Compt. rend. 21, pag. 292. 37) GOURDON, Compt. rend. 76, pag. 1250. 38) SELMI, Ber. d. D. chem. Ges. 1880, pag. 206. 39) QUINCKE, Ann. Phys. 160, pag. 118. 40) BERTHELOT, Compt. rend. 84, pag. 477. 41) FORDOS u. GÉLIS, Journ. de Pharm. 27, pag. 730. 42) KOLBE, Ann. Chem. 119, pag. 174. 43) MORLEY, Am. Chem. Journ. 12, pag. 460. 44) BRESCIUS, DINGL. polyt. Journ. 186, pag. 226. 45) LEEDS, Am. Chem. Journ. 7, pag. 183. 46) HAHN, Ann. Pharm. 129, pag. 57. 47) RUNDSPADEN, GMELIN-KRAUT, 1872, 1, 2, pag. 37. 48) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. f. Phys. u. Chem. 3, pag. 377. 49) STENHOUSE, Ann. Chem. 106, pag. 125. 50) DONOVAN, Ann. Chim. Phys. 21, pag. 375. 51) BERZELIUS, Lehrb. 1, pag. 185. 52) J. LÖWE, DINGL. Journ. 211, pag. 193. 53) A. LIONET, Compt. rend. 89, pag. 440. 54) VARENNE u. HEBRÉ, Bull. d. l. soc. chim. (2) 28, pag. 523. 55) HABERMANN, Chem. Zgt. 13, pag. 314. 56) O. JACOBSEN, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 1999. 57) BISCHOF, KASTN. Arch. 1, pag. 179. 58) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 69, pag. 1245. 59) SCHOBIG, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, pag. 289. 60) RUNGE, POGG. Ann. 16, pag. 130. 61) LORIN, Compt. rend. 60, pag. 745. 62) L. MEYER, Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 512. 63) BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 673. 64) MAQUENNE, Bull. de soc. chim. (2), 39, pag. 308. 65) MORLEY, Am. Soc. Journ. 12, pag. 460. 66) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Ann. d. Chem. et Phys. 42, pag. 62. 67) SIEWERT, Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 23, pag. 1. 68) VON DER PFORDTEN, Ann. Chem. 228, pag. 112. 69) HABERMANN, Chem.

ausströmungen der Vulkane und Fumarolen (12, 13, 14, 15), in den von den Salzen eingeschlossenen Gasen der Stassfurter Salzbergwerke (16), neben Kohlenoxyd und Sumpfgas in comprimirtem Zustande im Steinsalz von Wieliczka (17). In letzterem Falle hat BUNSEN jedoch keinen Wasserstoff, sondern hauptsächlich Sumpfgas, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure gefunden (18). Ferner wurde seine Anwesenheit im Meteoreisen von Lenarto (19), Virginien (20) und von Laurens County, Süd-Carolina, (21) constatirt.

Der in den Gasen der Stassfurter Salze vorkommende Wasserstoff verdankt seine Entstehung nach PRECHT (22) der Zersetzung des Eisenchlorürs durch Wasser:

$$6FeCl_2 + 3H_2O = 2Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6H.$$

Wasserstoff entwickelt sich auch bei vielen Zersetzungen organischer Stoffe. Daher findet er sich in den Darmgasen von Menschen und Thieren, in den von den Petroleumquellen ausgesandten Gasen Pennsylvaniens (25); auch bei Cellulosegährung, bei Vergährung von Wiesenheu unter einer wässrigen Schicht, bei Sumpfgasgährung im Schlamm, hat TAPPEINER (23) die Bildung von Wasserstoff beobachtet. Eine solche findet auch bei der durch den *Bacillus subtilis* bewirkten Gährung des Glycerins und des Traubenzuckers statt (24).

In freiem Zustande kommt der Wasserstoff in grossen Mengen auch auf der Sonne und auf den meisten Fixsternen, in gebundenem Zustande im Wasser, in den meisten organischen Verbindungen, und, in geringer Menge, mit Chlor, Schwefel, Stickstoff vereinigt vor.

Darstellung des Wasserstoffs.

A. Im Kleinen.

1. Unter dem Einflusse des elektrischen Stromes zerfällt Wasser in Wasserstoff, welcher am negativen Pole, und Sauerstoff, welcher am positiven Pole auftritt. Zweckmässig versetzt man das Wasser mit dem zehnten Theile seines Gewichts an Schwefelsäure und verwendet als positive Elektrode Zinkamalgam, als negative Platin. Der auftretende Sauerstoff oxydirt das Zink, welches sich dann in Sulfat verwandelt, und es entwickelt sich ein Strom reinen Wasserstoffs (26).

Centrbl. 1888, pag. 819. 70) DEBRAY, DINGL. polyt. Journ, 166, pag. 344. 71) H. SCHWARZ, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 1140. 72) W. MAJERT, DINGL. pol. Journ. 266, pag. 374. 73) W. MAJERT u. RICHTER, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 331; DINGL. pol. Journ. 268, pag. 559. 74) C. JACOBY, Chem. Centrbl. 1889, pag. 64, D. P. 47079 vom 10. Febr. 1888, Kl. 26. 75) F. KONTHER, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 764; DINGL. polyt. Journ. 268, pag. 560. 76) J. BELON, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 764. 77) D. LATTCHINOFF, D. P. 51998 vom 10. Nov. 1888, Kl. 12. 78) GIFFARD, DINGL. polyt. Journ. 207. pag. 259. 79) NAUMANN u. PISTOR, Ber. d. D. chem. Ges. 1885, pag. 1647. 80) LANGLOIS, Ann. Chim. Phys, (3) 51, pag. 322. 81) VERVER, L'éclairage au gaz à l'eau, Leyden, 1858. 82) NAUMANN u. PISTOR, Ber. d. D. chem. Ges. 1885, pag. 1647. 83) LANG, »Gas«, 31, pag. 932 u. 967. 84) GILLARD, Journ. Pharm. (3) 17, pag. 105. 85) J. v. EHRENWERTH, Chem. Centrbl. 1884, pag. 767. 86) v. LANGER, Wochenschr. d. öster. Ing.- u. Arch.-Ver. 12, pag. 26. 87) NAUMANN, Die Heizungsfrage. Giessen 1881. 88) RÖSSLER u. EHRLICH, DINGL. pol. Journ. 263, pag. 108. 89) SEDGWICK u. NICHOLS, Chem. Soc. Ind. 1, 4, pag. 620. 90) TESSIÉ DU MOTAY u. MARÉCHAL, Bull. soc. chim. 1868, 1. pag. 334. 91) HUMBERT u. HENRY, Bull. soc. chim. 18c, pag. 656; Compt. rend. 101, pag. 797. 92) BAUER, Chem. Centrbl. 1887, pag. 914. 93) PRITSCHI u. BEAUFILS, Chem. Centrbl. 1887, pag. 1393. 94) J. QUAGLIO, Chem. Ind. 1880, pag. 290. 95) P. AUBE, Chem. Ind. 1880, pag. 334 (Patent). 96) N. A. HÉLOUIS, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 1221 (Patent). 97) H. JÄGENHORST, D. P. 55062 vom. 6. Oct. 1889, Kl. 26. 98) H. JÄGENHORST, D. P. 60287 vom 8. März 1891, Kl. 26. 99) J. BLUM, D. P. 55013

2. Ausser den Edel- und Halbedelmetallen zersetzen die meisten übrigen das Wasser unter Bildung von Wasserstoff und des entsprechenden Oxyds bezw. Hydroxyds.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe rasch und energisch zersetzend auf das Wasser ein, die Erdalkalien etwas weniger heftig als die Alkalien (28, 29, 30, 31). Kalium wird nur in Form seines Amalgams angewandt, da sonst Entflammung und heftige Explosion eintritt (27). Natrium wirkt weniger heftig und ohne Detonation, wenn es in Stücken angewandt wird, die die Grösse einer Bohne nicht überschreiten. Man bringt dieselben zweckmässig mit Hilfe eines Löffels aus Drahtnetz in den mit Wasser gefüllten Cylinder.

Magnesium wirkt auf das Wasser erst oberhalb 70° zersetzend ein (32), Zink erst bei schwacher Rothglut, wobei es in krystallisirtes Zinkoxyd übergeht (33). Eisen zersetzt das Wasser erst bei Rothglühhitze. Um Wasserstoff auf diese Weise darzustellen, wird Wasserdampf durch mit Eisendraht oder Eisendrehspähnen gefüllte glühende, eiserne Röhren geleitet. Die Einwirkung beginnt bei 150° und verläuft im Sinne ber Gleichung:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Nimmt man diese Umsetzung in geschlossenen Räumen vor, so stellt sich für jede Temperatur oberhalb 150° zwischen Fe, H, H_2O, Fe_3O_4 ein Gleichgewichtszustand her, der um so rascher erreicht wird, je höher die Temperatur ist (34).

3. Die gebräuchlichste, weil bequemste Art der Darstellung des Wasserstoffs ist die aus Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, welche nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Man verdünnt die Schwefelsäure zu diesem Zweck mit 6—8 Thln. Wasser, welches das sich bildende Zinksulfat in Lösung bringt und so hindert, dass dasselbe, indem es das unangegriffene Zink umhüllt, letzteres vor der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure schützt.

Der Salzsäure setzt man das doppelte Volumen Wasser zu, um die sonst zu stürmische Entwicklung zu dämpfen.

Zur Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure setzt man metallisches Platin oder Platinchlorid hinzu (35, 36, 37). Dieselbe Wirkung haben geringe Mengen von Gold-, Kupfer-, Silber-, Zinn-, Antimon-, Wismuth- und namentlich Kobalt- oder Nickel-Lösungen. Magnesium-, Mangan-, Eisensulfat fördert, Kalium-, Natrium-, Aluminiumsulfat (38), desgleichen starker Druck hemmt die Wasserstoffentwicklung (39, 40). 1—2 Tropfen

---

vom 22. April 1890, Kl. 26. 100) Fr. KRUPP, D. R. 67827 vom 3. März 1892, Kl. 26. 101) REGNAULT, Compt. rend. 20, pag. 975. 102) CRAFTS, Compt. rend. 106, pag. 1662. 103) F. EXNER, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 249; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 91, pag. 850. 104) A. P. N. FRANCHIMONT, Rec. Trav. chim. 1, pag. 275. 105) V. MEYER, Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 2022. 106) R. RÜHLMANN, Ann. Phys. Beibl. 1879, pag. 57, Handb. d. mech. Wärmetheorie 2, Liefg. 1 (1878). 107) G. JÄGER, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 498. 108) E. DORN, Ann. Phys. (2) 13, pag. 378. 109) O. E. MEYER, Kinetische Theorie d. Gase. 110) WROBLEWSKI, Mon. f. Chem. 9, pag. 1067. 111) E. H. AMAGAT, Compt. rend. 75, pag. 449; 90, pag. 995. 112) E. H. AMAGAT, Compt. rend. 95, pag. 281. 113) E. H. AMAGAT, Compt. rend. 107, pag. 522. 114) SILJESTRÖM, POGG. Ann. 151, pag. 451. 115) E. H. AMAGAT, Compt. rend. 100, pag. 633. 116) P. DE HEEN, Belg. Acad. Bull. (13) 14, pag. 46. 117) BUDDE, Journ. f. pr. Chem. (2) 9, pag. 30. 118) O. E. MEYER, POGG. Ann. 143, pag. 14. 119) MAXWELL, Phil. Trans. 1866. 120) JOLLY, POGG. Ann. 1874. Jubelbd., pag. 82. 121) ANDREWS, Ann. Chem. 123, pag. 27; 124, pag. 360. 122) NATTERER, POGG. Ann. 94, pag. 436. 123) PICTET, Compt. rend. 85, pag. 1214, 1220; Ann. Chim. Phys. (5) 13, pag. 145. 124) ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrb. I, pag. 91 ff. 125) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 815; Ann. Chim. Phys. (5) 15, pag. 132. 126) DUCRETET u. Cie., Paris, Rue de Feuillantines 89. 127) WROBLEWSKI, Compt. rend. 98, pag. 304. 128) WROBLEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 979. 129) OLSZEWSKI, Compt. rend. 99, pag. 133. 130) OLSZEWSKI, Compt. rend. 101, pag. 238. 131) WROBLEWSKI, Compt. rend. 98, pag. 982. 132) J. H. GLADSTONE, Lond. R. Soc.

einer 10 proc. Sublimatlösung genügen, um die Wasserstoffentwicklung aus Zink und Salzsäure zu hemmen (254).

Die Stelle des Zinks kann zur Entwicklung von Wasserstoff das Eisen vertreten. In beiden Fällen ist aber das gewonnene Gas nicht rein. Die Verunreinigungen richten sich nach der Reinheit der verwandten Reagentien.

Enthält das Zink Schwefelzink oder die Säure schweflige Säure, oder ist die Säure zu stark concentrirt, bezw. erhitzt, so tritt neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff auf (41, 42).

Ist das Zink durch Phosphor, Arsen, die Säure durch Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure, arsenige Säure verunreinigt, so wird dies auch der Wasserstoff durch Phosphor- und Arsenwasserstoff, Stickoxyd und Stickoxydul. Kohlenstoffhaltiges Zink liefert neben Wasserstoff Kohlenwasserstoffe. Aber auch das reinste käufliche Zink soll Kohlenoxyd und Kohlensäure liefern, da dasselbe stets diese Gase eingeschlossen hält (43).

Nach BRESCIUS (44) ist der aus Zink und Salzsäure dargestellte Wasserstoff stets zinkhaltig; er brennt im Gegensatz zu reinem Wasserstoff mit blauer Flamme, reducirt Silberlösung und giebt sein Zink selbst bei der Filtration über Baumwolle nicht ab. LEEDS hat dasselbe bei der Darstellung des Gases aus Zink und Schwefelsäure bemerkt (45). Er behauptet, dass in diesem Falle der Wasserstoff stets zinkhaltig ist.

Eisen liefert, je nach seinem Kohlenstoffgehalt, dampfförmige Kohlenwasserstoffe, ausserdem aber noch einen öligen Kohlenwasserstoff von eigenthümlich widrigem Geruche (BERZELIUS). Daneben entsteht noch eine weder durch Kali noch durch Chlorkupfer absorbirbare, in Alkohol lösliche, Sublimatlösung meist fällende Schwefelverbindung (46), die auch der aus kohlenhaltigem Zink entwickelte Wasserstoff enthält (47).

Von anderen Verunreinigungen enthält der so dargestellte Wasserstoff Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft.

Durch obige Verunreinigungen haftet dem Wasserstoff ein unangenehm widerlicher Geruch an. Um das Gas von diesem zu befreien, lässt DÖBEREINER dasselbe 24 Stunden über Holzkohle stehen (48). Nach STENHOUSE genügt das Ueberleiten über erbsengrosse Holzkohlenstücke (49). Das gleiche bewirkt Kalihydrat, welches zugleich Kohlensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff absorbirt.

Zur Entfernung der Kohlensäure, schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs leitet DONOVAN (50) das Gas durch wässriges Ammoniak oder Kalilauge, Phosphor- und Arsenwasserstoff zerstört er durch rauchende Salpetersäure und das aus der Salpetersäure kommende Stickoxyd

Proc. 31, pag. 327. 133) BRÜHL, Jahresber. 1879, pag. 154; 1880, pag. 180. 134) BRÜHL, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 307. 135) BUNSEN, Gasom. Methoden, Braunschweig 1857, pag. 154. 136) TIMOFEJEW, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, pag. 141. 137) E. WIEDEMANN, Ann. Phys. (2) 17, pag. 349. 138) L. W. WINKLER, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 91. 139) CARIUS, Ann. Chem. 94, pag. 131. 140) ST. GNIEWASZ u. AL. WALFISZ, Zeitschrift f. phys. Chem. 1, pag. 70. 141) L. MEYER, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 129. 142) A. NAUMANN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 252. 143) LOHSCHMIDT, Sitzungsber. der Academie der Wissenschaft. Wien 61, 2, pag. 367; 62, 2, pag. 468. 144) GRAHAM, Proc. R. Soc. 15, pag. 223; 16, pag. 429; 17, pag. 212, 500. 145) CAILLETET, Compt. rend. 58, pag. 327, 1057; 60, pag. 344; 66, pag. 847. 146) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 977; 57, pag. 894, 965. 147) H. KAYSER, Ann. Phys. N. F. 43, pag. 544. 148) QUINCKE, POGG. Ann. 160, pag. 118. 149) A. BARTOLI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 544. 150) BENDER, Ber. d. D. chem. Ges. 1873, pag. 665. 151) STEFAN, Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wissensch. 2, 65, pag. 45. 152) GRÄTZ, POGG. Ann. (2), 14, pag. 232. 153) J. JANSSEN, Ann. Phys. Beibl. 1879, pag. 701. 154) GRAHAM-OTTO, 1878, 1, pag. 105. 155) JAMIN u. RICHARD, Compt. rend. 71, pag. 336. 156) RÖNTGEN, POGG. Ann. 148, pag. 580. 157) CROULLEBOIS, Ann. de Chim. et Phys. (4) 20, pag. 136. 158) N. LOCKYER, Lond. R. Soc. Proc. 30, pag. 31. 159) HUGGINS, Lond. R. Soc. Proc. 30, pag. 576. 160) VOGEL u. PAALZOW, Ber. d. D. chem. Ges. 1880, pag. 192 u. 274; Chem. Centrbl. 1880, pag. 491; Chem. News 41, pag. 116. 161) N. LOCKYER, Jahresber. 1879, pag. 176. 162) LAGARDE, Compt. rend. 95, pag. 1350; Ann. Chim. Phys. (6) 4, pag. 248 u. 289. 163) P. SMYTH, Ann. Phys.

durch Eisenvitriol. BERZELIUS (51) führt das Gas zuerst über mit Sublimatlösung befeuchtete Leinwand zur Absorption des Arsen- und Phosphorwasserstoffs, dann über Kalihydrat zur Aufnahme der schwefligen und der Kohlensäure, sowie des Schwefelwasserstoffs. — Von letzterem frei wird Wasserstoff erhalten, wenn man zu der auf das Zink wirkenden Schwefelsäure Kupfersulfatlösung hinzugefügt hat (52). Kupferoxyd hält nach A. LIONET (53) in der Kälte Arsen-, Schwefel-, Silicium-, Blei-, Antimon-, Selen-, Chlorwasserstoff vollständig zurück, die Kohlenwasserstoffe lässt es dagegen durch. VARENNE und HEBRÉ (54) waschen hintereinander mit Chromsäuregemisch und Kalilauge. HABERMANN (55) entfernt den Arsenwasserstoff durch Jod und Wasser, die Kohlenwasserstofte durch Paraffin. — Zum Zwecke der gerichtlichen Analyse wird das Gas oberflächlich durch Chlorcalcium getrocknet, dann durch ein 30—40 Centim. langes ziemlich enges Glasrohr, das schichtweise mit Glaswolle und gröblich gepulvertem Jod (2—3 Grm.) beschickt ist, geleitet, darauf gewaschen, durch mit concentrirter Jodkaliumlösung getränkte Glaswolle geführt und zuletzt mit Kalilauge gewaschen (56).

DUMAS reinigte Wasserstoff zur Atomgewichtsbestimmung, indem er denselben durch 2 U-Röhren von je 1 Meter Länge, die mit zerstossenem Glase gefüllt waren, leitete; die Füllung des ersten Rohres war mit wässrigem, salpetersaurem Bleioxyd befeuchtet zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff, die des zweiten mit wässrigem, schwefelsaurem Silberoxyd, welches den Arsenwasserstoff aufnahm. Dann folgte eine dritte U-Röhre, welche mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimsteinstücke enthielt, daran sich anschliessend eine Röhre mit Kalihydratstücken und eine mit Vitriolöl oder wasserfreier Phosphorsäure. — SCHOBIG (59) entfernt Phosphor-, Arsen-, Antimonwasserstoff, sowie die Kohlenwasserstoffe durch aufeinanderfolgendes Waschen mit Kaliumpermanganatlösung und Kalilauge.

4. Zink und Kalilauge liefert Wasserstoff.

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)_2 + H_2.$$

Berührung des Zinks mit Eisen befördert die Reaction (60). Auch mit anderen starken Basen entwickelt Zink selbst auf trockenem Wege Wasserstoff. Nach SCHWARZ (71) wird zu diesem Zweck Zinkstaub mit gesiebtem und bei 100° getrocknetem Kalkhydrat gemengt und in einer Verbrennungsröhre fortschreitend erhitzt. MAJERT (72) befreit den Kalk durch Erhitzen auf etwa 300° von nicht chemisch gebundenem Wasser. Besser als Kalkhydrat sollen sich Magnesiumhydrat, zweifachgewässertes Chlorcalcium, oder die Doppelverbindungen von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ eignen. Auch Chlornatrium oder Chlorkalium im Gemisch mit Zinkstaub entwickeln beim Erhitzen Wasserstoff (siehe »Technische Darstellung«).

Beibl. 7, pag. 286. 164) J. J. BALMER, Ann. Phys. (2) 25, pag. 80. 167) ANGSTRÖM, Jahresber. 1871, pag. 160. 166) E. VILLARI, Arch. ph. nat. 44, pag. 84, nach Rendiconti del Instituto Lombardo (2) 3, fasc. 14 u. 15. 167) Ch. FIEVEZ, Compt. rend. 92, pag. 521. 168) Ch. FIEVEZ, Belg. Acad. Bull (3) 7, pag. 245. 169) D. VON MONCKHOVEN, Compt. rend. 95, pag. 378. 170) SALET, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 5. 171) WÜLLNER, Jahresber. 1868, pag. 125; 1870, pag. 179. 172) ANGSTRÖM, Jahresber. 1871, pag. 160. 173) HASSELBERG, N. Petersbg. Acad. Bull. 27, pag. 97. 174) WÜLLNER, Ann. Phys. (2) 14, pag. 355. 175) SALET, Jahresber. 1873, pag. 149. 176) HASSELBERG, Ann. Phys., Beibl. 7, pag. 691. 177) A. GRÜNWALD, Phil. Mag. (5) 24, pag. 354; Chem. News 56, pag. 185, 201, 223, 232; Mon. f. Chem. 8, pag. 650. 178) E. SPÉE, Ann. Phys. Beibl. 4, pag. 614. 179) J. LOVE, Phil. Mag. (5) 25, pag. 1. 180) KLÉMENCIC, Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch., Wien, 2, 91, pag. 713. 181) AYRTON u. PERRY, Jahresber. 1878, pag. 147. 182) BOLTZMANN, Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch., Wien 2, 70. pag. 380. 183) A. KUNDT u. W. C. RÖNTGEN, Ann. Phys. (2) 10, pag. 257. 184) CAILLETET, Compt. rend. 74, pag. 1282. 185) P. CHAPPUIS, Ann. Phys. (2) 8, pag. 1 u. 671. 186) KAYSER, Ann. Phs. (2) 12, pag. 526. 187) HUNTER, Journ. of the Chem. Soc. of London (2) 10, pag. 649. 188) L. JOULIN, Compt. rend. 90, pag. 741. 189) GRAHAM, Phil. Mag. (4) 32, pag. 401 u. 503; 47, pag. 324; Proc. Roy. Soc. 15, pag. 223 u. 502; 16, pag. 429; 17, pag. 212 u. 500; Compt. rend. 68, pag. 1511; Ann. Phys. 138, pag. 49; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, pag. 42. 190) DEWAR, Arch. d. scienc. phys. et nat. Nouvelle pér. 50, pag. 207. 190a) N. BEKETOFF, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 197. 191) M. THOMA, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 69. 192) BEETZ, Am. chem. Journ. 1878,

5. Zink, weniger leicht Eisen, entwickelt aus allen wässrigen Ammonsalzen mit Ausnahme des Nitrats bei gewöhnlicher Temperatur, besser bei 40° und darüber Wasserstoff; Zink, im Contakt mit Eisen, bei Gegenwart von freiem Ammoniak fast so leicht wie mit verdünnter Schwefelsäure. Ebenso verhält sich Magnesium, schon bei gewöhnlicher Temperatur (61).

6. Zink wirkt auf Kupfervitriolkrystalle bei Gegenwart von Wasser derart ein, dass sich unter Kupferabscheidung und Bildung von basischem Zinksulfat ein Wasserstoffstrom entwickelt (62).

7. Beim Erhitzen von Quecksilber mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf hohe Temperatur entstehen geringe Mengen Wasserstoff (63).



(Ch. 378.)



(Ch. 379.)

8. Kohlenoxyd wird bei Gegenwart von Wasser durch elektrische Entladungen und Contakt mit Platinschwamm nach ca. 30 Stunden vollständig in Kohlensäure umgewandelt, wobei Wasserstoff entsteht (64).

Wie man auch den Wasserstoff darstellt, immer ist ihm etwas Luft beigemengt (47, 58), die man nur durch längere Vorentwicklung, gut passende Verschlüsse an den Apparaten, luft-

pag. 157. 193) A. BERLINER, Ann. Phys. (2) 35, pag. 791. 194) G. NEUMANN u. F. STREINTZ, Mon. f. Chem. 12, pag. 642. 195) BÖTTGER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1873, pag. 1396. 196) GMELIN-KRAUT, Bd. I, 2, pag. 40. 197) POGGENDORFF, Ann. Phys. 136, pag. 483. 198) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 273. 199) FAVRE, Compt. rend. 68, pag. 1306. 200) FAVRE, Compt. rend. 77, pag. 649. 201) BERTHELOT, Compt. rend. 94, pag. 1377; Chem. Centr. 1882, pag. 457. 202) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 319. 203) FAVRE, Compt. rend. 78, pag. 1257. 204) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 76, pag. 482 u. 562; DINGL. polyt. Journ. 208, pag. 331. 205) RAOULT, Compt. rend. 69, pag. 826. 206) HUGHES, Ann. Phys. Beibl. 4, pag. 676. 207) CARON, Compt. rend. 63, pag. 1129; Chem. Centr. 1868, pag. 63. 208) A. SORET, Compt. rend. 107, pag. 733. 209) LENZ, Chem Centr. 1870, pag. 190. 210) LEEDS, Am. Chem. soc. Journ. 7, pag. 183. 211) GREVILLE WILLIAMS, Chem. News 52, pag. 205, 268 u. 301. 212) JOHN SHIELDS, Chem. News 65, pag. 195. 213) M. BELLATI u. S. SUSANNA, Ann. Phys. Beibl. 13, pag 95; Auszug aus Atti del R. Ist. Ven. (6) 6, pag. 1567. 214) LÖW, Journ. f. pr. Chem. (2) 1, pag. 207. 215) SEELY, Chem. News 21, pag. 265. 216) GAY-LUSSAC u. THÉNARD, Rech. phys. chim. 1, pag. 176. 217) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. de chim. et phys. (5) 2, pag. 273. 218) MOUTIER, Compt. rend. 79, pag. 1242. 219) CHABRIER, Compt. rend. 75, pag. 489. 220) DONKIN, Soc. Proc. 31, pag. 281. 221) WÖHLER, Ann. Chem. 174, pag. 60. 222) RUSSEL, Journ. of the chem. soc. of London (2) 12, pag. 3. 223) LEEDS, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, pag. 1456. 224) REICHARDT, Arch. f. Pharm. (3) 21, pag. 585. 225) POLECK u. THÜMMEL, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 2435. 226) PELLET, Compt. rend. 77, pag. 112.

dichte, nicht zu lange Verbindungsschläuche abhalten kann. Stickstoff kann aus dem Gase nicht entfernt werden. Sein Nachweis im Wasserstoff gelingt noch bis zu 0·011 % durch die Spectralanalyse, ja selbst nach Absorption des weitaus grössten Theils des Wasserstoffs durch erhitztes Kupferoxyd im Vacuum reagirt der minimale Gasrest spectroskopisch noch bei einem Gehalt von 0·001 % an N (65).

Zur Entfernung des Sauerstoffgehalts lässt Döbereiner Platinschwamm einige Zeit im Gase verweilen, der Wasserbildung veranlasst (66). Siewert leitet das Gas über glühendes Kupfer und nach dem Trocknen über schmelzendes Natrium (67). von der Pfordten entfernt den Sauerstoff aus dem Wasserstoff durch eine Lösung von Chromchlorür in Salzsäure (68).



(Ch. 880.)

Apparate zur Darstellung des Wasserstoffs im Kleinen:

Fig. 378 ist eine gewöhnliche Gasentwicklungsflasche mit Trichter- und Ableitungsrohr.

Fig. 379 ist ein nach dem Kipp'schen Princip construirter Apparat.

Damit das zerbröckelte Zink nicht in die unterste Kugel fällt, wendet Habermann (69) eine Zink-Zinnlegirung mit 84 % Zink an.

Fig. 380 ist der einfachste und zweckmässigste Apparat zur Wasserstoffgasentwicklung (70).

B) Technische Darstellung.

1. Majert und Richter (73) stellen Wasserstoff im Grossen aus Zinkstaub und abgebundenem (hydratisirtem) Cement, Bauxit, Thonerdehydrat, Alkalithonerdehydrat, Natronhydrat, Kalihydrat oder einem Gemisch von wasserhaltigem Kalihydrat mit Aetzkalk dar.

227) Fodor, Zeitschr. f. anal. Chem. 1883, pag. 81. 228) Wanklyn u. Cooper, Phil. Mag. (5) 30, pag. 431. 229) Bunsen, Ann. Chem. 146, pag. 265. 230) Gmelin-Kraut, Bd. I (2), pag. 41. 231) Berthelot, Compt. rend. 94, pag. 916. 232) Tommasi, Monit. scient. (3), 8, pag. 829; Bull. de la soc. chim. de Paris (2) 38, pag. 148; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 1701. 233) J. Thomsen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 2030. 234) Regnault, Traité élém. de chim. 235) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 385. 236) Morren, Jahresber. 1859, pag. 34. 237) Berthelot, Compt. rend. 94, pag. 1377. 238) Berliner, Wied. Ann. 35, pag. 781. 239) St. Cooke, Chem. News 58, pag. 103. 240) Gladstone u. Tribe, Chem. News 37, pag. 245. 241) Beketoff, Compt. rend. 48, pag. 442. 242) Löw, Journ. f. pr. Chem. (2) 1, pag. 207. 243) Gladstone u. Tribe, Chem. Soc. Journ. 35, pag. 172. 244) Osann, Journ. f. pr. Chem. 58, pag. 385; 61, pag. 500; 66, pag. 102; 69, pag. 1; 71, pag. 355; 78, pag. 93; 81, pag. 20; 92, pag. 210; Chem. Centr. 1858, pag. 679; 1859, pag. 372; Würzb. Nat. Zeitschr. 4, pag. 7, 19. 245) Löwenthal, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 116. 246) Magnus, Ann. Phys. 104, pag 555. 247) Hempel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 636. 248) Dreischmidt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1888, pag. 3242. 249) Hempel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 1006. 250) Tschirikoff, Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 171; Chem. Centr. 1882, pag. 821. 251) H. von Jüptner, Chem. Centr. 1882, pag. 821. 252) Selligue, Handbuch der Chemie von Dumas Bd. VII. 253) v. Hofmann, Entwickl. d. chem. Ind. während des letzten Jahrzehnts, pag. 31. 254) H. Bornträger, Pharm. Centralh. 1892. 38, No. 12, pag. 167. 255) K. Krzyzanowski, Krak. Acad. Ang. 1889, pag. 28. 256) Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92. pag. 901 u. 1086.

2. 1 Gew.-Theil möglichst fein zertheiltes Eisen oder Eisenpulver werden mit 2 Gew.-Thln. Kalk-, Barium- oder Strontiumhydrat innig gemischt und in Röhren, Cylindern, Kästen oder Retorten von Thon bezw. Eisen bis zum beginnenden Glühen des Gemisches erhitzt (74). Die Zersetzung verläuft nach folgendem Schema:

$$Fe + Ca(OH)_2 = FeO + CaO + H_2.$$

3. KONTHER stellt Wasserstoff aus Eisen und Salzsäure dar unter gleichzeitiger Wiederbildung der letzteren (75). Das Verfahren beruht einerseits auf der Einwirkung von Salzsäure aut Eisendrehspähne, andererseits auf der Zersetzung des gebildeten Eisenchlorürs durch plötzliche starke Erhitzung im Sinne folgender Gleichung:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$
$$3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2.$$

4. BELON leitet Wasserdampf über glühendes Eisen und reduzirt das gebildete Eisenoxyd durch Kohlenstaub (76).

5. LATTCHINOFF stellt Wasserstoff auf elektrischem Wege dar.

Seine Vorrichtung dazu besteht aus einer Gleichstrommaschine, einer Batterie von elektrolytischen Zersetzungszellen mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, Trockenapparaten und Gasometern für die Gase. Aus letzteren werden dieselben in Stahlcylinder gedrückt und in comprimirtem Zustande versandt. Eine besondere Zelleneinrichtung gestattet die Herstellung comprimirten Gases ohne Zuhilfenahme von Pumpen (77).

6. Wirken Kohlenoxyd und Wasserdampf abwechselnd auf glühende Eisenerze ein, so wird metallisches Eisen, Eisenoxyd und Wasserstoff gebildet (78).

7. Lässt man glühende Kohle auf Wasserdampf einwirken, so spielen sich folgende Processe ab:

1. $C + 2H_2O = CO_2 + H_2.$
2. $C + CO_2 = 2CO.$
3. $CO + H_2O = CO_2 + H_2.$

Die erste Umsetzung beginnt bei 550°, die zwischen CO_2 und H_2 zwar schon bei 600°, wird aber erst oberhalb 900° berücksichtigungswerth (79). Daher hat man es in der Hand, durch Regulirung der Temperatur den Gehalt an Kohlenoxyd auf ein ganz geringes Maass herabzudrücken; ihn vollständig hinwegzubringen gelingt nicht. LANGLOIS (80) versuchte, die Menge des entstehenden Kohlenoxyds dadurch zu vermindern, dass er die Kohlenschicht abkürzte. Der Versuch war aber resultatlos, da das Kohlenoxyd nur zum Theil auf Kosten der festen Kohle entsteht. VERVER (81) constatirte, dass das technische Gas bei geeignetem Verhältniss von Wasserdampf, d. h. wenn derselbe in geeigneter Menge zugeführt wird, fast vollständig kohlenoxydfrei sei. Die reichliche Zufuhr von Wasserdampf verhindert nämlich in erster Reihe, dass die Kohlensäure mit der Kohle in längerer Berührung bleibt; dadurch wird dem Kohlenoxyd eine Entstehungsquelle wenn auch nicht verschlossen, so doch schwerer zugänglich gemacht. Dann aber bewirkt sie auch eine Temperaturerniedrigung, da die Verbrennung von Kohle zu Kohlensäure auf Kosten des Wasserdampfes von einer negativen Wärmetönung im Betrage von — 39780 Cal. begleitet ist (82).

Die Kohlensäure ihrerseits lässt sich durch eine Verlängerung der Kohlenschicht zwar nicht ganz, aber doch grösstentheils beseitigen. Vollständig aus dem Grunde nicht, weil sich zwischen den oben angeführten 3 Processen ein von den Temperatur- und Mengenverhältnissen der wirkenden Substanzen abhängiger Gleichgewichtszustand herstellt (83).

Das auf die eben beschriebene Weise dargestellte, von CO_2 durch Kalk befreite (84) Gas, also ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, ist das sogen. Wassergas, welches sowohl zu Heiz- wie Beleuchtungszwecken sich immer grössere Verbreitung verschafft, trotz der ungünstigen Prognose, die ihm von fachmännischer Seite gestellt worden ist (85).

Der Process bei der Wassergasbildung konsumirt für je 1 Grm. Wasserstoff 14795 Cal., ist also ein endothermischer. Er bedarf also von aussen zugeführter Wärme, wenn nicht die Reaction in Folge von Abkühlung zum Stillstand kommen soll. Zu diesem Zweck wird der Wasserdampf, bevor er in den Apparat tritt, überhitzt, oder mit Luft gemengt, die die Kohle zu Kohlenoxyd oxydirt, wodurch Wärme entwickelt wird. In beiden Fällen erhält man ein wasserstoffhaltiges Kohlenoxydgas (SIEMENS-Gas). Man kann aber auch abwechselnd Luft und

Wasserdampf durch die glühende Kohle leiten, wodurch man abwechselnd SIEMENS-Gas und Wassergas erhält.

Zur Erzeugung von 1 Cbm. Wassergas = 0·5 Cbm. H + 0·5 Cbm. CO = 0·625 Kgrm. CO und 0·0448 Kgrm. H sind 0·403 Kgrm. H_2O und 0·270 Kgrm. C erforderlich. 1 Cbm. Wassergas erzeugt beim Verbrennen 332 Kgrm. Calorien und eine Temperatur von 2800°. 1 Kgrm. Kohle, zur Erzeugung von Wassergas verwendet, lieferte in dem daraus entstandenen Wassergase 2800, im SIEMENS-Gase 7005 Cal. oder 86·7 § der disponiblen Wärmemenge (86). NAUMANN berechnet den Heizwerth des Wassergases mit 92 § von dem der Kohle (87).

Der Versuch, das Wassergas durch blosse Wechselwirkung zwischen Kohle und Wasser zu gewinnen, hat zu einem Produkt geführt, das nach dem Reinigen mit Kalk bei der Analyse einen Gehalt von 36 § H, 51 § CO, 7 § N, 4 § CO_2 aufwies (88). Thut nun auch dieser grosse Kohlenoxydgehalt der Verwendung des Gases keinen Abbruch, da das Kohlenoxyd eine sehr hohe Verbrennungswärme besitzt, so wird das Gas doch dadurch bei weitem giftiger als Leuchtgas (89), was im Verein mit der grossen Diffusionsfähigkeit und Geruchlosigkeit seiner Anwendung in hygienischer Beziehung im Wege steht.

Um möglichst gutes Wassergas zu bekommen, sind die Verfahren in der verschiedensten Weise modificirt worden.

So erhitzten TESSIÉ DU MOTAY und MARÉCHAL (90) Kohle mit Natron, Kalkhydrat, Natron- oder Barythydrat in eisernen Retorten, wodurch das chemisch gebundene Wasser dieser Basen zersetzt wurde. Die Base hält die gebildete Kohlensäure zurück:

$$C + CaO + 2H_2O = CaCO_3 + 2H_2.$$

HUMBERT und HENRY (91) leiteten das rohe Wassergas durch eine mit feuerfesten Materialien von grosser Oberfläche gefüllte, bis zur Dissociationstemperatur des Wassers erhitzte Retorte, in welcher folgender Process vor sich ging: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Die Kohlensäure wurde dann durch Kalk entfernt. — 1 Tonne Coaks liefert so 3200 Cbm. H.

BAUER setzte der Kohle Eisenoxyde zu (92). Diese wurden durch erstere selbst, dann auch durch das Kohlenoxyd reduzirt, wonach sie ebenfalls das Wasser zersetzten.

PRITSCHI und BEAUFILS (93), QUAGLIO und P. AUBE (94, 95) entfernten das Kohlenoxyd durch Kupferchlorür. Letzteres machten sie wieder reactionsfähig, indem sie es im Vacuum von CO befreiten.

Von neueren Verfahren, die fast alle patentirt sind, seien folgende erwähnt.

N. A. HÉLOUIS (96) zersetzt Wasserdampf mittelst Holzkohle in Retorten und leitet das Gemisch von H, CO, CO_2 durch einen Cylinder, in welchem sich Gyps in dunkler Rothglut befindet. CO reduzirt den Gyps zu Sulfid, worauf das nur noch H und CO_2 enthaltende Gas durch Sodalösung geleitet wird.

JÄGENHORST (97) construirte einen Apparat, welcher sein eignes Heizgas erzeugt, um die Retorten zur Wassergaserzeugung in Betrieb zu erhalten. Zu diesem Zweck werden durch äussere Beheizung Vergasungsretorten erhitzt, die mit einem Gemenge von Holzspähnen und Eisenkörnern gefüllt sind, welche Füllung bei der Erhitzung Heizgas liefert, das in einem Gasometer angesammelt wird. Sobald in den Retorten die Holzspähne vollständig zu Kohle geworden sind, wird zur Erzeugung von Wassergas Dampf hineingeleitet, während sie gleichzeitig von aussen durch Brenner, welche mit dem vorher erzeugten Heizgase gespeist werden, beheizt werden. Das hierbei im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlensäure bestehende Gasgemisch wird durch Diffusion getrennt. (Ein Zusatzpatent modificirt den Apparat unwesentlich) (98).

BLUM's (99) Apparat besteht aus einem Wassergasgenerator, einem Wasserdampfentwickler und einem Oxydationsbehälter, welche alle drei von einer gemeinschaftlichen Feuerung umschlossen werden. Ueber den Behältern befinden sich ein Petroleum- und ein Wasserbehälter, und über diesen noch ein Kalkwasserbehälter. Dem mit glühenden Kupferspähnen gefüllten Wassergasgenerator wird mittelst einer Pumpe aus dem Petroleum- und aus dem Wasserbehälter ein Petroleum-Wassergemisch zugeführt. Das sich bildende Wassergas, ein Gemenge von H und CO, wird in den mit Nickelstücken gefüllten Oxydationsbehälter geleitet, während demselben gleichzeitig aus dem Dampfentwickler Wasserdampf zugeführt wird. In Berührung mit den hocherhitzten Nickelstücken wird das Gemisch von Wassergas und Wasserdampf in der

Weise zersetzt, dass der durch Zerlegung des Wasserdampfes frei werdende Sauerstoff das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Das Gemenge von CO_2 und H wird durch den Kalkwasserbehälter geleitet.

FR. KRUPP (100) imprägnirt kohlehaltige Materialien mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder den entsprechenden wasserlöslichen Verbindungen der Erdalkalien. Ueber diese in glühenden Zustand versetzten Substanzen wird unter Abschluss von Luft und anderen stickstoffhaltigen Gasen Wasserdampf geleitet, wobei ein Gemisch von CO_2 und H entsteht, das nach Absorption der Kohlensäure Wasserstoff liefert.

Eigenschaften.

Physikalische Eigenschaften.

Der reine Wasserstoff ist ein farb- geruch- und geschmackloses Gas; es ist nicht athembar, kann aber kurze Zeit eingeathmet werden, ohne dass eine andere Wirkung eintritt, als die, dass die Stimme abgeschwächt und ihr Ton erhöht wird. Gelangt es mit einer gewissen Menge Luft gemischt in die Athmungsorgane, so verursacht es weder Unbequemlichkeit, noch hat es nachtheilige Folgen. Das Brennen unterhält der Wasserstoff nicht, ist dagegen selbst brennbar in Luft oder Sauerstoff und zwar mit fast gar nicht leuchtender Flamme.

Von allen Körpern hat der Wasserstoff das kleinste specifische Gewicht, er ist am leichtesten. BERZELIUS und DULONG fanden dasselbe zu 0·0688 bis 0·0689 gegen atmosphärische Luft = 1. Aus den Versuchen von DUMAS und BOUSSIGNAULT resultirten die Werthe 0·0691 bis 0·0695. REGNAULT (101) ermittelte die Zahl 0·06926, indem er ein und denselben Ballon einmal mit Luft, das andere Mal mit Wasserstoff gefüllt wog. Da er hierbei nicht die Compression des Ballons durch den äusseren Luftdruck in Rechnung gezogen hatte, so musste REGNAULT's Zahl, wie CRAFT's (102) nachwies, zu 0·06949 corrigirt werden.

Mit dem Gewichte anderer Körper verglichen, ist Wasserstoff 14·435 mal leichter als atmosphärische Luft, 11160 mal leichter als Wasser, 151700 mal leichter als Quecksilber, 236000 mal leichter als Platin.

Das Wasserstoffmolekül besteht aus 2 Atomen, was sich auch in einem Vorlesungsversuch sehr anschaulich zeigen lässt (104). Es zerfällt aber selbst bei der stärksten Weissgluth nicht in Atome, wie es z. B. bei Jod und anderen Elementen der Fall ist (105). Das absolute Gewicht eines Wasserstoffmoleküls beträgt $15 \cdot 10^{-23}$ Grm., und das absolute spec. Gew. 360. Für den Durchmesser des Moleküls findet RÜHLMANN den Werth $41 \cdot 10^{-9}$ Centim. (106). G. JÄGER (107) berechnet nach der von ihm aufgestellten Formel für den Durchmesser einer beliebigen Molekel $d = \frac{\sqrt{960400}}{v} - 44$ und zwar ausgedrückt in 10^{-9} Centim. den Molekulardurchmesser von H zu $15 \cdot 10^{-9}$ Centim., für $\frac{1}{2} H_2$ zu $32 \cdot 10^{-9}$ Centim. Der scheinbare Widerspruch, der darin liegt, dass der Durchmesser der Doppelmolekel mehr als das Doppelte der einfachen Molekel desselben sein soll, wird durch die abweichende Gestalt der Doppelmolekel erklärt. Ist die einfache Molekel als Kugel zu betrachten, so muss offenbar die Doppelmolekel (aus zwei aneinander gereihten Kugeln bestehend) ein nach der Länge gestreckter Körper, vielleicht mit einem Einschnitt in der Mitte, sein.

DORN (108) findet den Durchmesser der Molekularsphäre $10^7 \sigma$ für H_2 = 1·4 Millim. Für den Durchmesser σ der Molekularsphäre eines Gases liefert die kinetische Gastheorie (109) die Formel:

$$\sigma = 6 \sqrt{2 v L},$$

worin v denjenigen Bruchtheil der Volumeneinheit bezeichnet, welcher von der Molekularsphäre der darin enthaltenen Gasmoleküle eingenommen wird, L die molekulare Weglänge. Da sich die molekulare Weglänge aus dem Reibungscoëfficienten mit hinreichender Sicherheit berechnen lässt, so findet man σ, wenn die Ermittelung von v gelingt. Dazu benützt DORN die Dielektricitätsconstante (s. u.) der Gase und findet so für Wasserstoff obigen Werth, den schon vorher VAN DER WAALS aus den Abweichungen vom BOYLE-CHARLES'schen Gesetz her geleitet hat.

WROBLEWSKI (110) hat die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs bei 99° (siedendes Wasser), bei — 103·5° (siedendes Aethylen) und bei — 182·4° (siedender Sauerstoff) für Drucke von 1 bis 70 Atm untersucht. Die Resultate gaben Beweise dafür, dass der Wasserstoff nicht genau dem MARIOTTE'schen Gesetze folgt; denn das Produkt aus dem Volumen und dem zugehörigen Druck ist mit variablem Druck veränderlich. Zwischen 16 und 70 Atm. ist

bei — 182·446°: $vp = 0{\cdot}332739 + 0{\cdot}0002599317\,t + 0{\cdot}000003091856\,t^2$,

bei — 103·55°: $vp = 0{\cdot}6187044 + 0{\cdot}00087512\,t + 0{\cdot}0000026916\,t^2$,

bei 0°: $vp = 0{\cdot}997393 + 0{\cdot}001308924\,t + 0{\cdot}000004257472\,t^2$,

bei 99·14°: $vp = 1{\cdot}361299 + 0{\cdot}001360051\,t + 0{\cdot}000004099268\,t^2$,

Allgemein ist

$$p = \frac{T}{273(v - 0{\cdot}00111665)} - \frac{0{\cdot}00051017}{1{\cdot}003892^T v^2}.$$

Bei — 182·446° nimmt vp mit steigendem Druck erst ab, um von 14·4 Atm. an zu steigen.

Aus der eben angeführten Beziehung zwischen p, v und P berechnet sich für die kritische Temperatur des Wasserstoffs — 240·4°, für den kritischen Druck 13·3 Atm., für das kritische Volumen 0·00335, für die kritische Dichte 0·027.

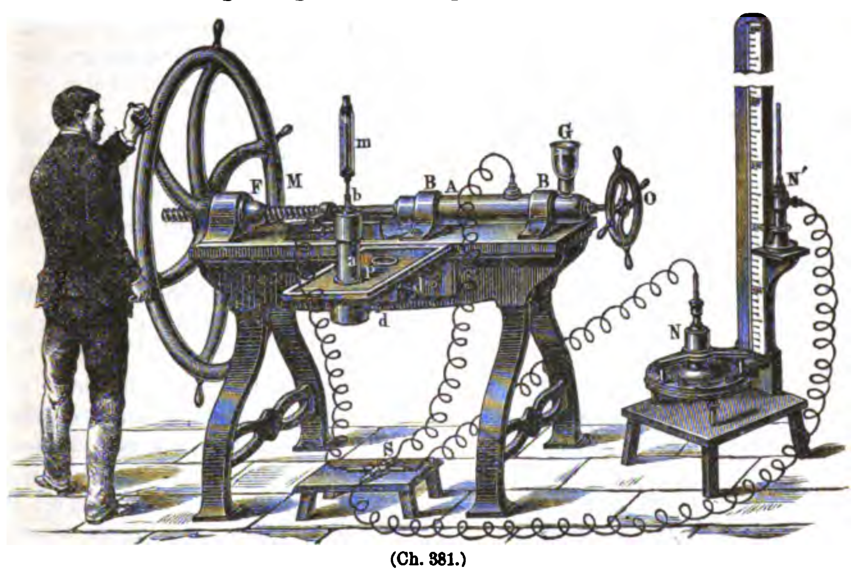
Nach AMAGAT (111) nimmt die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs mit der Temperatur zu, während sie bei anderen Gasen abnimmt. Bei geringem Druck folgt der Wasserstoff dem MARIOTTE'schen Gesetz (112). Für Drucke von 0·003—0·006 Meter weichen die Werthe für $\frac{pv}{pv_1}$ nur um 0·001—0·0028 von 1 ab. Vorausgesetzt, dass das Gasvolumen Wasserstoff bei 760 Millim. und 15° das Volumen 1 einnimmt, zeigt es bei sehr hohem Druck folgende Volumina (113):

Druck in Atm.	H-Volumen
1000	0·001688
1500	0·001344
2000	0·001161
2500	0·001047
3000	0·000964

Nach SILJESTRÖM verhält sich Wasserstoff bei der Compression bei einzelnen Drucken ganz so wie Luft (114). Die Grenzzahl für die Dichte des Wasserstoffs bei der Compression fand AMAGAT (115) zu 0·12. HAEN (116) fand, dass sich Wasserstoff unter 2790 Atm. auf $\frac{1}{1008}$ Vol. zusammendrücken lässt.

Die eben erwähnten Abweichungen des Wasserstoffs vom MARIOTTE'schen Gesetz sind die Folge der Grösse des Radius der Elasticitätssphäre gegenüber

der mittleren Weglänge der Wasserstoffmoleküle; ersterer ist 358mal so gross als letztere (117). — Der Reibungscoëfficient, aus den Schwingungen einer Scheibe und Pendelkugel abgeleitet, beträgt bei 18° 0·439, wenn der des Sauer-



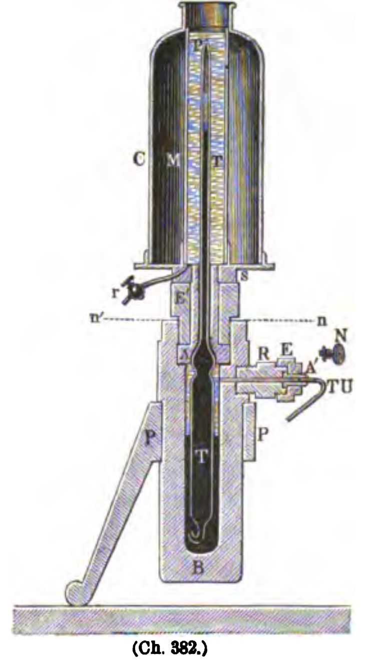
(Ch. 381.)

stoffs gleich 1 gesetzt wird (118, 119). Der Ausdehnungscoëfficient ist 0·0036562 (120).

Die Verflüssigung des Wasserstofts wurde schon von ANDREWS (121) und von NATTERER (122) ohne Erfolg versucht. Ersterer comprimirte das Gas auf $\frac{1}{500}$ seines Volumens, letzterer setzte es, ohne für genügende Abkühlung zu sorgen, einem Druck von 2790 Atm. aus.

PICTET (123) glaubte, den Wasserstoff verflüssigt zu haben. Es wurde ihm aber später nachgewiesen (s. u.), dass seine Angaben darüber irrige gewesen seien.

Fast zu gleicher Zeit beschäftigte sich CAILLTET mit der Verdichtung der Gase (125). Er bediente sich des Fig. 381 abgebildeten Apparates.

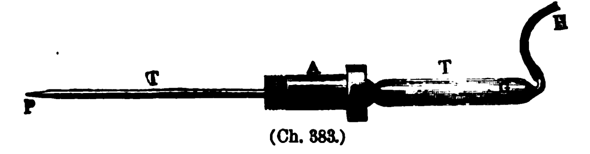


(Ch. 382.)

Derselbe besteht aus einer sehr kräftigen hydraulischen Presse mit einem Cylinder *A* aus weichem Stahl, in welchem durch die Schraube *F* ein luftdicht schliessender Piston aus Stahl auf- und abbewegt werden kann. Die hydraulische Presse wird mit Wasser aus *G* gespeist; die feine Oeffnung, welche *G* mit dem Cylinder verbindet, kann durch ein conisches Ventil mittelst eines mit dem Rade *O* verbundenen Pistons geschlossen werden.

Der Recipient zum Zusammendrucke der Gase ist in Fig. 382 dargestellt. Das Glasreservoir *T*, welches mit einer starken Capillarröhre verbunden ist, sitzt in dem massiven Stahlcylinder *B*, der auf einen Druck von 1000 Atm. geprüft ist, und durch die biegsame Metallröhre *TU* mit der hydraulischen

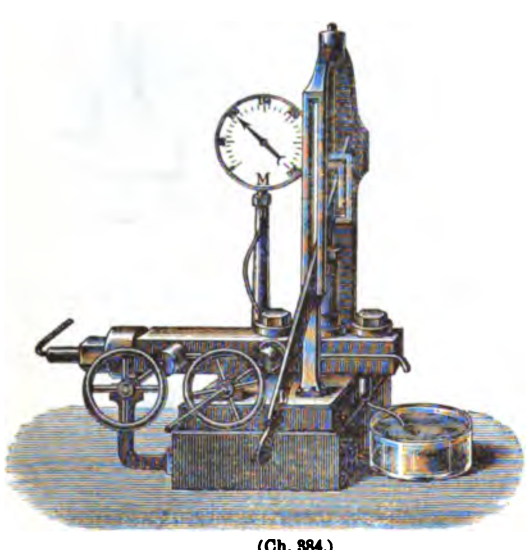
Presse in Verbindung steht. Fig. 383 illustrirt das Füllen des Reservoirs und der Capillarröhre, deren Spitze offen ist, mit dem Gase. Letztere wird dann zugeschmolzen und das Reservoir in den Cylinder eingeschraubt, in welchem sich Quecksilber befindet, das durch den Druck des Wassers in das Reservoir gepresst wird. Die Capillarröhre ist mit einem Cylinder umgeben, um, wenn nöthig, das zusammengedrückte Gas durch flüssiges Schwefeldioxyd oder Kohlendioxyd abkühlen zu können.



(Ch. 383.)

Nachdem der Wasserstoff sich unter dem Druck von 300 Atm. befand, wurde der Druck plötzlich aufgehoben; durch die äusserst rasche Ausdehnung wurde Wärme in mechanische Bewegung verwandelt und dadurch so viel Kälte erzeugt, dass der Wasserstoff sich als Nebel verdichtete [ROSCOE-SCHORLEMMER (124)].

Später wurde dieser Apparat von CAILLETET verbessert. Um die Verflüssigung des Wasserstoffs in der Vorlesung zeigen zu können, haben DUCRETET & Co. (126) den in Fig. 384 abgebildeten Apparat construirt.



(Ch. 384.)

Das Reservoir mit Capillarröhre ist dasselbe wie bei CAILLETET, das Piston der Presse wird durch den Hebel *L* getrieben, wodurch ein Druck von 200 Atm. hervorgebracht werden kann. Um denselben auf 300 Atm. zu steigern, wird ein Stahlstab in den Cylinder getrieben. Das eine Rad ist ebenfalls mit einem solchen Stabe verbunden, durch den man den Druck vermindern kann (124).

WROBLEWSKI, später auch OLSZEWSKI berichtigten die Angaben PICTET's in Betreff der stahlblauen Farbe und der Erstarrung des flüssigen Wasserstoffs. Ersterer brachte das Gas unter einen Druck von 100 bezw. 190 Atm., kühlte durch flüssigen, im Vacuum siedenden Sauerstoff, bezw. Stickstoff ab, und hob dann den Druck rasch auf. Es entstand eine graue, schaumartige Mass, während die Temperatur — 208 bis — 211 betrug (127 128). OLSZEWSKI dagegen konnte auf diese Weise keinen flüssigen Wasserstoff erhalten; es gelang ihm dies erst, als er das Gas unter einem Druck von 180 Atm. durch siedende, flüssige Luft (bei 4 Millim.) auf — 220° abkühlte, und dann den Druck auf 40 Atm. sinken liess. Er erhielt so den Wasserstoff als klare, durchsichtige Flüssigkeit (129, 130). Für die Farblosigkeit des flüssigen Wasserstoffs spricht auch die Farblosigkeit des verflüssigten Knallgases. (Apparate siehe Bd. X, pag. 446, 447). Nach KRZYZANOWSKI (255) konnte PICTET aus dem Grunde keinen flüssigen Wasserstoff erhalten haben, weil er das Gas aus ameisensaurem Kalium und Kalihydrat entwikelte, wobei, wie KRZYZANOWSKI feststellte, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen.

WROBLEWSKI hat auch eine nicht näher bezeichnete Methode gefunden, den Wasserstoff in statisch flüssigem Zustande unter Anwendung seiner selbst als Abkühlungsmittel zu erhalten (131).

CAILLETET und HAUTEFEUILLE haben die Dichte des mit Kohlensäure zusammen verflüssigten Wasserstoffs gemessen (256). Dieselbe ist:

bei	0°	und 275 Millim.		= 0·025
„	0°	„ 300	„	= 0·026
„	— 23°	„ 275	„	= 0·032
„	— 33°	„ 300	„	= 0·033.

Das wahre specifische Gewicht des flüssigen Wasserstoffs berechnet sich nach EXNER (103) auf $H_2O = 1$ bezogen, zu 1·02, während sich aus den Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs 0·6 bis 0·88 ergeben hat (GRAHAM).

Das Refractionsäquivalent $P\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ giebt GLADSTONE (132) nach eigenen und nach BRÜHL's (133) Versuchen zu 1·3 an.

BRÜHL (134) fand mit Anwendung seiner Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$, in welcher n den Brechungsexponenten, d das specifische Gewicht bei 4°, p die Dampfdichte des betreffenden Gases bedeutet, die Atomrefraction für H als Gas zu 1·05, für H in flüssigen organischen Verbindungen zu 1·03.

Nach BUNSEN (135) lösen 100 Vol. Wasser zwischen 0° und 20° 1·93 Vol. Wasserstoff. Hiernach scheint die Löslichkeit von der Temperatur unabhängig zu sein. TIMOFEJEW (136) dagegen hat nachgewiesen, dass zwischen 14° und 25·7° die Temperatur einen Einfluss ausübt. Der Absorptionscoëfficient innerhalb dieser Grenzen ist nach ihm:

$$\beta = 0{\cdot}021528 - 0{\cdot}00019216\,t + 0{\cdot}000001728\,t^2.$$

WINKLER (138) hat in einem selbstconstruirten Apparat die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser bestimmt. Die Messungen ergaben folgende Resultate. Es lässt sich der Absorptionscoëfficient berechnen zwischen:

$$0\text{—}20°\ \beta = 0{\cdot}02148 - 0{\cdot}0002215\ t + 0{\cdot}00000285\,t^2$$
$$10\text{—}30°\ \beta = 0{\cdot}01955 - 0{\cdot}000144\ (t - 10) + 0{\cdot}0000008\ (t - 10)^2$$
$$20\text{—}40°\ \beta = 0{\cdot}01819 - 0{\cdot}0001525\ (t - 20) + 0{\cdot}00000325\ (t - 20)^2$$
$$30\text{—}50°\ \beta = 0{\cdot}01699 - 0{\cdot}0000645\ (t - 30) + 0{\cdot}00000095\ (t - 30)^2.$$

Aus dem Absorptionscoëfficienten berechnet sich die Löslichkeit β' aus der Formel $\beta' = \beta\frac{760 - f}{760}$ (f = Tension des Wasserdampfes). Daraus ergiebt sich folgende Tabelle:

t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit	t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit	t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit
0°	0·02148	0·02135	8°	0·01989	0·01968	16°	0·01869	0·01836
1°	2126	2112	9°	1972	1950	17°	1856	1821
2°	2105	2090	10°	1955	1932	18°	1844	1806
3°	2084	2068	11°	1940	1915	19°	1831	1792
4°	2064	2047	12°	1925	1899	20°	1819	1777
5°	2044	2026	13°	1911	1883	21°	1805	1761
6°	2025	2006	14°	1897	1867	22°	1792	1746
7°	2007	1987	15°	1883	1851	23°	1779	1730

t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit	t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit	t	Absorptions-coëfficient	Löslich-keit
24°	0·01766	0·01715	50°	0·01608	0·01413	76°	0·01600	0·00966
25°	1754	1700	51°	1607	1402	77°	1600	0939
26°	1742	1685	52°	1606	1392	78°	1600	0912
27°	1731	1670	53°	1606	1381	79°	1600	0883
28°	1720	1656	54°	1605	1369	80°	1600	0853
29°	1709	1642	55°	1604	1356	81°	1600	0822
30°	1699	1630	56°	1603	1343	82°	1600	0790
31°	1692	1618	57°	1602	1329	83°	1600	0757
32°	1685	1606	58°	1602	1316	84°	1600	0723
33°	1679	1596	59°	1601	1302	85°	1600	0688
34°	1672	1585	60°	1600	1287	86°	1600	0652
35°	1666	1574	61°	1600	1272	87°	1600	0614
36°	1661	1564	62°	1600	1256	88°	1600	0575
37°	1657	1554	63°	1600	1240	89°	1600	0535
38°	1652	1544	64°	1600	1223	90°	1600	0494
39°	1648	1535	65°	1600	1206	91°	1600	0451
40°	1644	1525	66°	1600	1188	92°	1600	0407
41°	1640	1515	67°	1600	1169	93°	1600	0361
42°	1635	1504	68°	1600	1150	94°	1600	0315
43°	1631	1493	69°	1600	1130	95°	1600	0266
44°	1627	1482	70°	1600	1109	96°	1600	0216
45°	1624	1475	71°	1600	1087	97°	1600	0164
46°	1620	1460	72°	1600	1065	98°	1600	0111
47°	1617	1449	73°	1600	1041	99°	1600	0056
48°	1614	1437	74°	1600	1017	100°	1600	0000
49°	1611	1425	75°	1600	0992			

Der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffs verkleinert sich also mit zunehmender Temperatur und wird erst gegen 60° constant. — Die Werthe obiger Tabelle stimmen mit den Resultaten TIMOFEJEW's (s. ob.) bis auf ganz geringe Differenzen überein.

100 Vol. Alkohol lösen bei 0° 6·925. Vol H. Der Absorptionscoëfficient zwischen 0° und 25° ist $= 0·06925 - 0·0001487t + 0·000001t^2$ (139).

Nach TIMOFEJEW (136) löst 1 Vol. Alkohol bei 0° 0·0676 Vol. H
„ 6·2° 0·0693 „ „
„ 13·4° 0·0705 „ „
„ 18·8° 0·0740 „ „

Petroleum löst mehr Wasserstoff als Wasser, nämlich bei 20° 0·0582, bei 10° 0·0652 Vol. (140).

Der Wasserstoff besitzt die Eigenschaft, Platin, Eisen, Palladium bei Rothglühhitze, letzteres sogar schon, wenn auch in geringem Maasse, von 240° an (144) zu durchdringen.

Ein rothglühendes Platinrohr, dessen Wandstärke 1·1 Millim. betrug, liess auf den Quadratmeter Oberfläche in der Minute 489·2 Cbcm. Wasserstoff durch (144). Bei Rothgluth trat der Wasserstoff durch die 0·3 Millim. dicke Wand

eines Palladiumrohres mit der Geschwindigkeit von 1017·54 Cbcm. in der Minute für den Quadratmeter. Bei Goldschmelzhitze passirten 3992·22 Cbcm. in der Minute durch den Quadratmeter einer 1 Millim. dicken Palladiumwand, während dieselbe bei 265° nur 327 Cbcm. durchliess (144). — Ein schmiedeeisernes Rohr von 1·7 Millim. Wandstärke, welches auf 1 Quadratmeter Fläche 76·5 Cbcm. Wasserstoff bei Rothgluth durchliess, liess unter gleichen Umständen nur 0·284 Cbcm. Kohlenoxyd durch, obgleich Eisen von diesem weit mehr einschliessen kann, als von jenem. Nach CAILLETET (145) trat durch die Wände eines im Kohlenfeuer glühenden Flintenlaufes nur Wasserstoff, kein Kohlenoxyd. —

Zur Erklärung dieser Durchdringbarkeit der Metalle nahm DEVILLE (146) an, dass dieselbe durch die Erweiterung der intramolekularen Zwischenräume hervorgerufen werde. GRAHAM hielt es für wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft des Wasserstoffs auf Occlusion (s. diese) und einer Art raschen Cämentation beruhe; doch ist die Schnelligkeit des Durchganges nicht der Menge des eingeschlossenen Gases proportional, sondern steigt mit der Temperatur. —

Eisen scheint auch bei gewöhnlicher Temperatur für H durchdringbar zu sein; denn CAILLETET (145) beobachtete, dass dünnes Eisen oder Gussstahlblech bei Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auch an den nicht mit den Säuren in Berührung befindlichen Stellen Wasserstoff entwickelte. Er erklärt diese Erscheinung damit, dass die Säuren in das Eisen eindringen und im Innern eine Wasser-stoffentwicklung unter starkem Druck bewirken, welcher das Gas durch das Eisen treibt.

Von anderen Körpern ist Papier und Kautschuk für H durchdringbar. Einen gegen eine Papierfläche gerichteten Wasserstoffstrom kann man an der anderen Fläche entzünden. — Beim Kautschuk nimmt die Diffusion bei Temperatursteigerung im Gegensatz zu anderen Substanzen zu, obwohl die Absorptionscoëfficienten abnehmen (147). — Durch Glas diffundirt Wasserstoff nicht, selbst wenn er unter einem Druck von 10 bis 20 Atm. in einer dünnwandigen Röhre entwickelt wird (148, 149). Der Diffusionscoëfficient gegen Sauerstoff ist $= 0{\cdot}67667$ bezw. $0{\cdot}68100 \frac{\text{qcm.}}{\text{sec.}}$ (242).

Die Schallgeschwindigkeit in gasförmigem Wasserstoff hat BENDER (150) zu 858 Fuss gefunden.

Das Wärmeleitungsvermögen des Wasserstoffs ist 7 mal so gross wie das der Luft und 480 mal kleiner, als das des Eisens (151). Bei 0° ist es $= 0{\cdot}000319 \frac{\text{gm.}}{\text{cm. sec.}}$, bei 100° $= 0{\cdot}0003693 \frac{\text{gm.}}{\text{cm. sec.}}$ (152). Das Verhältniss der Abkühlungsgeschwindigkeit von Wasserstoff zu derjenigen von Luft ergab sich als Mittel von mehreren Versuchen zu 1·000 : 7·4 (153). Während das Wärmeleitungsvermögen der Luft durch Druckveränderungen nicht beeinflusst wird, vermindert sich das des Wasserstoffs bei niederen Drucken und nimmt stetig mit der Temperatur ab (153). Die specifische Wärme, auf Wasser = 1 bezogen, beträgt 3·4046, (154). Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck Cp und constantem Volum Cv ist nach JAMIN und RICHARD (155) $\frac{Cp}{Cv} = 1{\cdot}41$, nach RÖNTGEN (156) 1·3852.

Das Dispersionsvermögen des gasförmigen Wasserstoffs ist 0·1714. Diesen Werth fand CROULLEBOIS nach $\Delta = \frac{N_t - N_C}{N_g - 1}$, nachdem er den Brechungsindex

des Gases für mittleres weisses Licht für die Strahlen C, E, G des Sonnenspectrums folgendermaassen berechnet hatte: $N = 1{\cdot}000137$, $N_C = 1{\cdot}000129$, $N_e = 0{\cdot}000140$, $N_g = 0{\cdot}000153$ (157).

Das Spectrum des Wasserstoffs ist seit den so grossen Fortschritten der Spectralanalyse der Gegenstand fortgesetzter Untersuchungen gewesen. Zuerst waren in demselben 4 helle Linien, darunter zwei besonders helle, eine rothe und eine grünlich-blaue, bekannt, deren Wellenlängen nach ANGSTRÖM in $\frac{1}{10000000000}$ M. ausgedrückt folgende sind:

H_α (roth) = 6562
H_β (grünblau) = 4861
H_γ (blauviolett) = 4340
H_δ (violett) = 4101.

Diese Linien fallen mit den dunklen FRAUNHOFER'schen Linien C, F, G und h des Sonnenspectrums zusammen.

LOCKYER (158) wies dann mit Hilfe einer neuen Methode der Spectralbeobachtung eine ganze Reihe anderer Linien, darunter auch eine im Calciumspectrum mit der Wellenlänge $\lambda = 3968$ nach.

HUGGINS (159) photographirte das Spectrum der Wasserstoffflamme und gab eine tabellarische Zusammenstellung der Wellenlängen der hauptsächlichsten Linien (sie liegen zwischen 3062 und 3276). VOGEL fand ausser einer grossen Anzahl anderer im Violett und Ultraviolett befindlichen Linien eine 5. Hauptlinie. In Gemeinschaft mit PAALZOW (160) photographirte er wiederholt das Spectrum des elektrolytisch entwickelten chemisch reinen Wasserstoffs. Er beobachtete dabei das Auftreten einer besonders hellen Linie, die mit FRAUNHOFER's H_1 zusammenfiel und gewöhnlich mit der Linie H_{II} dem Calcium zugeschrieben wurde. LOCKYER (161) hatte die Thatsache, dass von den beiden H-Linien des Sonnenspectrums die Spectren des Sirius und der Vega nur die erstere zeigen, durch eine bei der hohen Temperatur dieser Fixsterne eintretende Dissociation des Calciums erklärt. VOGEL schrieb aber die isolirt gesehene H_1-Linie nicht dem Calcium, sondern dem Wasserstoff zu. Gestützt wurde diese Ansicht dadurch, dass gerade die Wasserstofflinien in den Spectren der beiden Sterne ausgezeichnet entwickelt sind, dass ferner ein grosser Theil der von HUGGINS im Violett und Ultraviolett photographirten Linien (s. o.) dieser Sterne bezüglich ihrer Wellenlängen mit seinen neuen Wasserstofflinien vollständig übereinstimmen.

Messungen der Intensität der Wasserstoff-Spectrallinien rühren von LAGARDE (162) her. Auf photographischem Wege bestimmte er die Grösse der relativen Intensität der charakteristischen Linien des Wasserstoffs im Roth, Blau und Violett. Es zeigte sich, dass innerhalb der Versuchsgrenzen (0·2 bis 2 Millim. Druck) die relative Intensität L einer Linie bei constantem Druck durch die Formel $L = Ka^{(i-p)}$ dargestellt wird, in welcher i die Intensität der Entladung, a eine mit dem Druck und der Wellenlänge der Linien veränderliche Grösse bedeutet. Vergl. WIEDEMANN, Ann. chim. phys. (6, 7, 143).

SMYTH beobachtete im Wasserstoffspectrum der Vacuumröhre bei niederer Temperatur 300—400 Linien, deren stärkere mit Intensität und Wellenlänge in der folgenden Tabelle zusammenstellt sind. (Die tett gedruckten Zahlen bezeichnen die bekannten Hauptlinien des Wasserstoffs).

Farben	Sonnen-linien	Intensität	λ	Farben	Sonnen-linien	Intensität	λ
Roth	C	8	+ 6562	Citron		2·5	+ 5756
Hellroth		1·5	6437	"		3·5	5730
"		1·5	6403	"		2	5703
"		1·5	6369	"		2	5684
Orange		3	6329·5	"		1·5	5583
"		1	6303	Grün		1·5	5305
"		2·5	6273	"		1·5	5145
"		3	6234	"		2	5080
"		2·5	6199	"		2·5	5014
"		1·5	6176	Indigo		2	4985
"		1·5	6141	"		2	4928
"		1·5	6116	"	F	10	4861
"		3	6071	"		2	4635
Gelb		4	6025	Blau		1·5	4588
"		2	5938	Violett		5	4340
"		3	5887	"	h	1	4101
"		2	5833		nahe G	5	
"		5	5813				

Die Wellenlängen der Spectrallinien des Wasserstoffs gehorchen nach Balmer (164) einer einfachen mathematischen Beziehung. Bezeichnet h eine bestimmte constante Zahl, im Mittel 3645, und ist m eine der natürlichen Zahlen 1, 2, 3. . . ., so sind die Wellenlängen der Wasserstofflinien

$$\lambda = \frac{m^2}{m^2 - 4} \cdot h \cdot 10^{-7} \text{ Millim.}$$

Die Constante h variirt ein wenig für die Angaben der verschiedenen Beobachter. Für die von Angström (165) gemessenen 4 Wasserstofflinien ist h = 3645·589; m = 1, 2, 3 und 4. Die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Werthen sind resp. + 0·02, — 0·06, + 0·1, — $0·1 \cdot 10^{-7}$ Millim.

Die Linien des Wasserstoffspectrums haben die Eigenschaft, sich verbreitern zu können. Nach Villari (166) geschieht dies unter erhöhtem Druck des Gases und zwar verbreitert sich zuerst H_γ, dannn H_β, bis die Linien unter 7 Atm. in ein continuirliches Spectrum übergehen. Fievez (167) dagegen zeigt, dass diese Verbreiterung nicht eine Folge von Druckänderungen sei, sondern von der Temperatur bedingt werde. Er beweist dies dadurch, dass er bei einer Röhre, die sonst scharfe Linien zeigt, die Verbreiterung durch Einschaltung eines Condensators hervorbringt. Ausserdem zeigt diese Beobachtungsröhre bei Längsdurchsicht des capillaren Theils die Linien C und F verbreitert, während die Linien in dem breiten Theil schmal und scharf erscheinen. Er kommt schliesslich zu dem Schluss, dass eine Zunahme in der Complicirtheit der Spectrallinien ein Zeichen für eine Temperaturerhöhung ist und dass z. B. die Verbreiterung der Linien von Sonnenflecken eine gegenüber dem Sonnenrande erhöhte Temperatur anzeigt (168). Dieser Ansicht steht die van Monckhovens (169) gegenüber, der nachzuweisen sucht, dass nur der Druck, nicht die Temperatur die Verbreiterung der Wasserstofflinien bedingt. Salet (170) erreicht aber die Verbreiterung von H_β und H_γ durch Temperaturerhöhung. Ueber die Umkehrung der Linien des Wasserstoffspectrums s. C. A. Young, Sill. Am. J. (3) 20, pag. 353, sowie G. C. Liveing und J. Dewar, Ann. Phys. Beibl. 7, pag. 530.

Ein zweites Wasserstoffspectrum wurde zuerst von WÜLLNER in einer Wasserstoffröhre beobachtet (171), ANGSTRÖM (172) und HASSELBERG (173) suchten dann nachzuweisen, dass dasselbe dem Schwefel angehöre, WÜLLNER selbst schrieb es später (174) verdampfendem Glase zu, während SALET (175) der Ansicht war, dass es von Acetylen herrühre, was aber von HASSELBERG (176) widerlegt wurde.

Auf Grund von Vergleichen zwischen den Spectren des Wassers, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs gelangte GRÜNWALD (177) zu eigenthümlichen Schlüssen. Nach ihm ist der Wasserstoff ein zusammengesetzter Körper, der aus den elementaren Substanzen a und b zusammengesetzt ist. Er hat dieselbe Constitution wie das Ammonium, nämlich $b a_4$; a ist also ein einwerthiges, b ein vierwerthiges Element. Von dem durch das Linienspectrum charakterisirten H muss eine andere Modifikation H_1 unterschieden werden, welch' letzterer das zweite Wasserstoffspectrum HASSELBERG's entspricht. Das Element a nennt GRÜNWALD Coronium, weil gewisse a-Linien mit Spectrallinien der Corona identisch sind. Das Element b soll mit Helium identisch sein, dem man die Spectrallinie von der Wellenlänge $\lambda = 5874 \cdot 9$ zuschreibt, da in der Sonnenatmosphäre der Wasserstoff dissociirt vorkommt. — (Schon früher hatte SPÉE (178) behauptet, dass die sogenannte Heliumlinie D_3 einem besonderen Zustande des Wasserstoffs bei sehr hohen Temperaturen zukommt). — Die von GRÜNWALD aufgefundenen Beziehungen zwischen den oben genannten Spectren wurden durch Untersuchungen von LOVE (179) bis zu einem gewissen Grade bestätigt.

Der so genauen Kenntniss des Wasserstoffspectrums ist es zu danken, dass man die Existenz des Gases auf anderen Sternen nachweisen konnte. So erwies sich die Atmosphäre als eine die Sonne ringsum umgebende Hülle glühenden Wasserstoffgases. Die Protuberanzen wurden als lokale Anhäufungen dieses Gases erkannt, die Anwesenheit desselben Gases wurde durch die Spectralanalyse auch auf dem Sirius, auf den Sternen des grossen Bären, α-Lyrae, Wage, Regulus, Cassiopeae, β-Lyrae u. a. constatirt. Auf gleichem Wege wurde gefunden, dass manche Sterne keinen Wasserstoff enthalten.

Die Dielectricitätsconstante des Wasserstoffs, auf galvanometrischem Wege gefunden, beträgt $1 \cdot 000132^2$ (180, 181), nach elektrometrischen Messungen $1 \cdot 000165^2$, bezw. $1 \cdot 000132^2$ Millim. unter 760 Millim. Druck (182). —

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Wasserstoff ist bei 20° C. und Atmosphärendruck, bezogen auf Schwefelkohlenstoff von gleicher Temperatur, 0·000132 (183).

Die Helligkeit, mit welcher der elektrische Funke unter 40—50 Atm. durch Wasserstoff schlägt, ist ungefähr 200mal grösser, als bei gewöhnlichem Druck, nur dass die Schlagweite eine bedeutend geringere ist (184).

Die Eigenschaft fester Körper, auf ihren Oberflächen Gase zu verdichten, ist bekannt. Für Wasserstoff hat CHAPPUIS (185) dadurch, dass er die Ausdehnung eines bestimmten, mit einer grossen Glasoberfläche in Berührung befindlichen Gasvolumens unter constantem Druck zwischen zwei genau bekannten Temperaturen mass und daraus das ursprüngliche Volum des Gases berechnete, gefunden, dass sich von 1 Quadr.-Millim. Glasoberfläche unter normalem Druck beim Erwärmen von 0 bis 180° 0·0002 7Cbmm. Wasserstoff ablösen. KAYSER kommt für die Absorption von Wasserstoff durch Buchsbaumholzkohle bei einer Temperatur von 14° zu der Formel

$$v = 6 \cdot 036 - 1 \cdot 500 \log p,$$

worin v die pro Cbcm. Kohle verdichtete Menge, p der Druck in Millim.

Quecksilberhöhe bedeuten (186). — 1 Vol. Cocoskohle nimmt 4·4 Vol. H auf (187). — Bei 0° und 1800 Millim. Druck absorbiren 4 Grm. Holzkohle 47 Cbcm., bei 0° und 430 Millim. 6 Cbcm. H (188). — Verschieden von dieser mechanischen Aufnahme des Wasserstoffs ist die

Occlusion

desselben durch Metalle.

Mit diesem Namen hat GRAHAM die Aufnahmefähigkeit gewisser Metalle für Wasserstoff bezeichnet, welch' letzterer erst abgegeben wird, wenn die Metalle im Vacuum auf hohe Temperatur, oft zur Rothgluth, erhitzt werden. Diesen verdichteten Wasserstoff nennt GRAHAM Hydrogenium, indem er annimmt, dass der gewöhnliche Wasserstoff der Dampf eines sehr flüchtigen Metalls sei, welches die Eigenschaft habe, unter Verdichtung sich mit anderen Metallen zu legiren. Solche Legirungen bewahren durchweg ihren metallischen Charakter, dagegen ändern sich das specifische Gewicht und die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften mehr oder weniger (189).

Am aufnahmefähigsten von allen Metallen ist das Palladium. Dasselbe nimmt, in Form von Folie frisch im Vacuum ausgeglüht, bei gewöhnlicher Temperatur 376 Vol., bei 90—97° 643 Vol., bei 245° 526 Vol. Wasserstoff auf, Palladiumfolie aber aus geschmolzenem Metall nur 68 Vol. Palladiumschwamm hat ein grösseres Occlusionsvermögen als frisch ausgeglühte Folie, elektrolytisch in Blättchen abgeschiedenes Palladium, welches wasserstofffrei war, entliess nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100° bei 11° und 756 Millim. Druck 982·14 Vol. H; es hatte also 723 Gewichtsprocente oder 1·544 At. H für Pd_2 aufgenommen. — Das Palladium nimmt auch leicht Wasserstoff auf, wenn es als negative Elektrode bei der Elektrolyse des Wasserstoffs angewendet wird. Als GRAHAM ein Blech, welches beim Erhitzen 90 Vol. H aufgenommen hatte, in obiger Weise anwandte, entwickelte sich an der negativen Elektrode im Anfang gar kein Gas, während die Sauerstoffentbindung sehr lebhaft vor sich ging. Das Resultat war, dass das Pd-Blech 200·4 Vol. H verschluckt hatte.

Ein Palladiumdraht, in derselben Weise verwandt, schloss 935 Vol. H ein, wobei er sich um 1·6$\frac{9}{8}$ Millim. seiner ursprünglichen Länge verlängerte. Um eben so viel verkürzte sich aber die letztere, als durch Erhitzen das Gas ausgetrieben wurde; das specifische Gewicht jedoch verringerte sich nur unmerklich.

Aus der durch Aufnahme von Wasserstoff eintretenden ziemlich bedeutenden Volumvergrösserung berechnete GRAHAM das specifische Gewicht des verdichteten Gases zu 0·733, neuere Bestimmungen von DEWAR (189) haben die Zahl 0·62 ergeben (190). [Vergl. EXNER (103)] Danach verdichtet 1 Cbcm. Pd 7 Liter H. Die specifische Wärme von mit Wasserstoff beladenem Palladiumblech schwankte nach GRAHAM's Versuchen zwischen 3·93 und 5·88. Der occludirte Wasserstoff ist stärker magnetisch als Palladium, sein elektrisches Leitungsvermögen ist 5·99, während das von Palladium 8·1 ist, das des Kupfers =100 gesetzt. Der Ausdehnungscoëfficient des im Maximum gesättigten Wasserstoff-Palladiums ist zwischen 0° und 50° ungefähr = 0·000058, zwischen 0° und 80° ungefähr 0·000066 (190). Die Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium ist nach BEKETOFF 5·88. — Nach THOMA (191) geht die Beladung des Palladiums mit Wasserstoff bis zu einem der Stromstärke entsprechenden Sättigungsgrad, welcher bei länger andauernder Elektrolyse nicht mehr überschritten wird. Das Palladium vermag nur einen Theil des aufgenommenen H dauernd festzuhalten, mit dem übrigen ist es übersättigt. Dieser Ueberschuss wird sofort nach Unterbrechung

des Stromes freiwillig abgegeben. — Die Volumvergrösserung folgt nach THOMA dem einfachen Gesetz, dass sie proportional der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ist, sobald letzterer noch dauernd festgehalten wird. Uebersättigung bewirkt eine im Verhältniss grössere Volumzunahme, woraus zu schliessen ist, dass der nach dem Moment der Sättigung gebundene H eine geringere Dichte als der dauernd gebundene besitzt.

Nach BEETZ (192) geht die Verbreitung des Wasserstoffs im Palladium nach einem der Hydrolyse ähnlichen Vorgang vor sich.

Nach BERLINER (193) absorbirt Palladium, wenn seine Oberfläche ganz rein ist, 800—860 Vol. Wasserstoff. NEUMANN und STREINTZ (194) haben das Occlusionsvermögen des Palladiums für Wasserstoff bei etwas über 450° zu 502·35 Vol. gefunden. Ueberzieht man Palladiumblech mit elektrolytisch dargestelltem Palladiumschwarz, so nimmt ersteres über 800 Vol. H auf. Einen Theil desselben giebt es ab, wenn es in Alkohol oder Aether getaucht wird; den Rest hält es aber selbst bei längerem Aufbewahren unter diesen Agentien fest. Trocknet man rasch ab, so oxydirt es sich momentan unter Erglühen zu metallischem Pd (195).

Auch die Legirungen des Palladiums absorbiren Wasserstoff, wenn die zweite Componente nicht über die Hälfte beträgt und die ersteren als negative Elektroden Verwendung finden. Sie dehnen sich dabei im Verhältniss zur aufgenommenen Gasmenge mehr als doppelt so stark der Länge nach aus, wie das reine Metall, ziehen sich aber beim Erhitzen nicht unter ihre ursprüngliche Länge zusammen. So verhalten sich z. B. die Legirungen von Palladium mit Platin, Gold, Silber, Nickel (GRAHAM, POGGENDORFF) (196, 197).

Nach GRAHAM hält Palladium Wasserstoff nicht in Form einer chemischen Verbindung, sondern in der einer Legirung gebunden, da derartig occludirter Wasserstoff vollständig metallischen Charakter zeigt. TROOST und HAUTEFEUILLE (198) dagegen sehen in dem bei 100° gewonnenen Wasserstoff-Palladium die chemische Verbindung Pd_2H, analog Na_2H und K_2H (s. u.), welche bei höheren Temperaturen Wasserstoffgas mechanisch zu absorbiren vermag. Erhitzt man nämlich diese Verbindung, so ist die Spannkraft des entwickelten Gases für jede Temperatur eine unveränderliche, was das Charakteristische einer chemischen Verbindung eines starren Körpers mit einem Gase ist. Sie berechneten ferner das spec. Gew. des Wasserstoffs aus dieser Verbindung, sowie aus Na_2H und K_2H zu 0·62, welche Zahl mit dem Werthe von DEWAR übereinstimmt. Dagegen ändert sich die Spannkraft des aus vollständig gesättigtem Palladium entwickelten Gases mit dem Sättigungsgrade.

Bei der Occlusion des Wasserstoffs durch Palladium wird Wärme entwickelt und zwar für je 1 Grm. H + 4154 cal. (190). FAVRE (200) liess die Absorption antheilsweise vor sich gehen, wobei er fand, dass jedem Antheil gleiche Wärmetönung entspricht. Die Wärmetönung für 1 Grm. bei Aufnahme des ersten Antheils H betrug 8938 cal., des 17. Antheils 9167 cal.

Das Absorptionsvermögen des Palladiums, sowie auch der anderen Metalle (194) nimmt durch wiederholte Benutzung derselben ab.

Die Aufnahmefähigkeit des Platins für Wasserstoff richtet sich nach dem physikalischen Zustande des ersteren. GRAHAM fand, dass aus geschmolzenem Metall dargestellter Platindraht bei Rothgluth 0·17 Vol., Platinschwamm 1·48, geschweisstes Platin 3·83 bis 5·53, Platinfolie bei 230° 1·45, zwischen 97 und 100° 0·76 Vol. aufnimmt. Nach BERLINER absorbirt Platin das 204 bis 271 fache Vol. an

H (193). BERTHELOT (201) führt die Aufnahmefähigkeit des Platins für Wasserstoff auf die Bildung von Platinhydrüren, welche bei höherer Temperatur zerfallen, zurück. Er kommt auf Grund genauer Messungen zu folgenden Resultaten:

Platinschwamm absorbirt ein mehrfaches seines Volums an H und verliert auf 200° erhitzt nur so viel, dass er noch mit 1 Vol. H in Verbindung bleibt.

1 Grm. dieses H, mit der entsprechenden Menge Sauerstoff oxydirt, entbindet + 25 Cal. Die Oxydation geht bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Entflammung vor sich.

Platinschwarz, auf die Temperatur des erweichenden Glases erhitzt, absorbirt auf 72 Grm. 0·0671 Grm. Wasserstoff, von welchem 1 Grm. mit Sauerstoff + 12 Cal. entbinden.

Mittelst Ameisensäure reduzirtes Platin, welches dem Occlusionsprocess am meisten zugänglich ist, geht zwei Verbindungen ein. Die eine enthält auf 65·255 Grm. Pt 0·0342 Grm. H, von welch' letzterem 1 Grm. mit Sauerstoff + 14·2 Cal. entwickelt. Bei der anderen, luftbeständigeren, beträgt die Verbrennungswärme pro 1 Grm. + 25·8 Cal. Für diese Hydrüre stellt BERTHELOT die Formeln $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$ auf, von denen die erstere + 42·6, die letztere + 33·9 Cal. Verbindungswärme zeigten (202).

Die Wärmetönungen bei der Absorption des Wasserstoffs durch Platin sind nach FAVRE (203) insofern anders als beim Palladium, als sie bei ersterem bei fractionirter Occlusion immer kleiner werden. Bringt man nämlich H in aufeinanderfolgenden Antheilen mit Platinschwarz in Berührung, bis dasselbe vollständig gesättigt ist, so ist die Wärmeentwicklung für gleiche Gewichte des absorbirten Gases nicht constant. Die Wärmetönung betrug beim ersten Antheil pro Grm. + 23075 cal., beim vierten + 13528 cal.

BERTHELOT fand die Verbrennungswärme von durch Platinschwamm occludirtem Wasserstoff pro Grm. zu 12000 cal.; nach FAVRE beträgt die Wärmetönung bei Absorption von elektrolytischem Wasserstoff durch Platinschwarz pro Grm. 20000 cal.

Eisen vermag ebenfalls Wasserstoff zu occludiren und zwar als Maximum in Form von Schmiedeeisen 1 Vol. Im Vacuum ausgeglühter Eisendraht nahm bei dunkler Rothgluth 0·46 Vol. H auf; ein Stück des Meteoreisens von Lenarto entliess beim Erhitzen 2·85 Vol. Gas, welches grösstentheils aus Wasserstoff bestand (GRAHAM). Die Untersuchungen von TROOST und HAUTEFEUILLE (204) hatten folgende Resultate: 55 Cbcm. Roheisen, auf 800° erhitzt, occludirten 44 Cbcm. Wasserstoff (gemessen unter 760 Millim.); derselbe entwich bei derselben Temperatur im Vacuum vollständig. Unter gleichen Bedingungen absorbirten 500 Cbcm. Gussstahl 6·4 Cbcm. H, 500 Cbcm. Roheisen, mit Holzkohle erblasen, nahmen 12·3 Cbcm. H auf. 500 Cbcm. frischen Gussstahls entliessen beim Erhitzen 0·5 Cbcm. H, 500 Cbcm. Schmiedeeisen 4·4 Cbcm. H. — Eisen kann sich ebenfalls mit H übersättigen. Es zeigt hierbei dieselben Erscheinungen wie das Palladium (191). Ebenso wie letzteres nimmt es auch bei der Elektrolyse des Wassers Wasserstoff auf (205), desgleichen, wenn es mit verdünnten Säuren, die Wasserstoff entwickeln, behandelt wird (191). In letzterem Falle wird es sehr zerbrechlich, was man dadurch verhindern kann, dass man es gleichzeitig mit Zinkamalgam in Berührung lässt. Durch Glühen geht die Zerbrechlichkeit verloren (206).

Eisen zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, bei wiederholter Anwendung desselben Stückes die Aufnahmefähigkeit für H zu verlieren (NEUMANN und STREINTZ).

Kupfer absorbirt, in schwammigem Zustande zur Rothgluth erhitzt, 0·6 Vol., in Drahtform 0·306 Vol. H. Bei Schmelzhitze occludirt es ebenfalls, beim Erstarren entweicht das Gas aber wieder (207). Nach SORET (208) enthält elektrolytisch dargestelltes Kupfer stets Wasserstoff in Occlusion, dessen Menge sich nach der Temperatur und dem Säuregehalt der Kupfervitriollösung richtet. Dasselbe fand auch LENZ (209).

Nickel in compaktem Zustande als negative Elektrode in angesäuertem Wasser zeigt weder während noch nach dem Processe eine merkliche Wasserstoffentwicklung. Dagegen verschluckt käufliches, poröses Würfelnickel sein 165faches Vol. Wasserstoff, welchen es in Wasser eingetaucht innerhalb 2 bis 3 Tagen vollständig abgiebt. Nach RAOULT kann man dasselbe Stück wiederholt anwenden, ohne dass seine Aufnahmefähigkeit für H darunter leidet. Im Gegentheil wird letztere vermehrt, was auch NEUMANN und STREINTZ bestätigen (194). Nach etwa 5maligem Gebrauch wird es jedoch körnig und zerfällt zuletzt zu Pulver (RAOULT).

Nach BELLATI und LUSANNA (213) absorbirte ein 0·265 Millim. dicker Nickeldraht vom spec. Gew. 8·88 bei 25° als negative Elektrode in schwach saurem Wasser sehr langsam, aber reichlich Wasserstoff. Nach 200 Stunden war das absorbirte Volum gleich dem 100fachen des Volums vom Nickel.

Kobalt absorbirt nach NEUMANN und STREINTZ 153 Vol. H; der zweite Versuch mit demselben Stück ausgeführt ergab 59·31 Vol.

Zink, elektrolytisch abgeschieden, occludirt einige Hundertstel Procent H (210), dagegen nimmt der Betrag des im Zinkstaub occludirten Wasserstoffs erheblich zu, wenn man das Metall längere Zeit einer feuchten Atmosphäre aussetzt, was von der Einwirkung des Zinkstaubs auf das durch die Feuchtigkeit gebildete Zinkoxydhydrat herrührt (211).

Blei absorbirt nach NEUMANN und STREINTZ 0·15 Vol. H, während SHIELDS (212) die Absorptionsfähigkeit des Bleis für H bestreitet.

Silber nahm in Drahtform 0·211 Vol., aus Oxyd reduzirt und zusammengesintert 0·907 bis 0·938 Vol. H auf (GRAHAM). Nach NEUMANN und STREINTZ absorbirt Silber gar keinen Wasserstoff.

Gold absorbirt nach GRAHAM 0·48 Vol H.

Antimon verhält sich wie schmelzendes Kupfer (CARON).

Aluminium occludirt nach NEUMANN und STREINTZ 2·72 Vol.

Quecksilber vermag nach LÖW (214) ebenfalls Wasserstoff zu occludiren. Schüttelt man 1 bis 2proc. Zinkamalgam mit einer 10proc. Platinchloridlösung unter guter Kühlung, und behandelt man die dadurch entstehende schlammige, glanzlose Masse mit verdünnter Salzsäure bis zum Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung, so resultirt ein glänzendes, butterweiches Amalgam, welches mit Wasser erwärmt 150 Vol. H entwickelt. Es enthält ausser H und Hg noch Pt und bildet, wenn es mit letzterem der Luft ausgesetzt wird, unter Wärmeentwicklung Wasser. SEELY ist der Ansicht, dass dieses Wasserstoffamalgam nur ein mechanisches Gemenge von Metallschaum und H ist (215).

Kalium und Natrium occludiren so viel H, als zur Bildung der Verbindungen K_2H und Na_2H nothwendig ist. Schon GAY-LUSSAC und THÉNARD (216) wussten, dass die geschmolzenen Alkalimetalle Wasserstoff aufnehmen, TROOST und HAUTEFEUILLE (217) stellten fest, dass dies erst bei höherer Temperatur, am besten zwischen 350 und 400° geschehe. Die Verbindung K_2H, die bei ihrer Entstehung bei 330° 9300 cal. entwickelt (218), ist ein bei

gewöhnlicher Temperatur sehr brüchiger, krystallinischer, silberamalgamähnlicher, in Wasserstoff im Vacuum unverändert schmelzbarer, an der Luft selbstentzündlicher Körper. Im Vacuum über 200° erhitzt, beginnt er sich zu zersetzen; von 430° ab dissociirt er regulär. In Wasserstoff beginnt die Dissociation bei 411°. Nach vollständiger Zersetzung hat er anstatt der berechneten 124·6 Vol. 126 Vol. abgegeben.

Na_2H, welches aus den Componenten zwischen 300—421° entsteht — die Verbindungswärme bei 230° = 13000 cal. (218) — ist an der Luft beständiger, als K_2H und ist krystallinisch, weiss, weich wie Natrium, schmilzt leichter als dieses, schmilzt im Vacuum unter Wasserstoff, ohne sich zu zersetzen und dissociirt regelmässig zwischen 330 und 430°. Sein spec. Gew. ist = 0·97. Das spec. Gew. des in ihm gebundenen Wasserstoffs beträgt 0·63 (217).

Chemische Eigenschaften.

Wasserstoff ist ein bei gewöhnlicher Temperatur sehr indifferentes Gas, welches die Oxyde oder Salze nur sehr weniger Metalle zu verändern vermag. Seine relativ beste Einwirkung erstreckt sich auf solche Lösungen, welche leicht Halogen oder Sauerstoff abgeben. Er verbindet sich mit keinem anderen Element unter gewöhnlichen Umständen. Reactionsfähiger wird er erst bei höherer Temperatur, im *status nascens*, oder wenn er aus seinem verdichteten Zustande in occludirenden Metallen entlassen wird. In solchen Fällen wirkt er oft als sehr kräftiges Reductionsmittel. Dieser Unterschied in der Reactionsfähigkeit beruht darauf, dass die Wasserstoffmolekel, wie sie im gewöhnlichen Gase in Action tritt, unwirksamer ist, als wenn sie entweder in Atome gespalten, wie beim nascirenden H, oder doch wenigstens gelockert, bezw. wenn auch noch so wenig dissociirt, wie bei höherer Temperatur oder bei der elektrischen Entladung (219, 220) zur Einwirkung gelangt.

Am lebhaftesten wirkt gewöhnlicher Wasserstoff unter gewöhnlichen Umständen auf Palladiumoxydul ein. Unter lebhafter Feuererscheinung wird dasselbe zu Metall reduzirt (221). — Eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber scheidet metallisches Silber, eine concentrirte daneben noch salpetrigsaures Silber aus; Platin- und Goldchloridlösung wird reduzirt, salpetersaures Kupfer in salpetrigsaures umgewandelt (222). Nach LEEDS wird das Silber aus einer Nitratlösung langsam, aus der Acetatlösung schneller unter Bildung freier Säure ausgeschieden (223). Nach REICHARDT (224) färbt Wasserstoff, aus alkalischer oder saurer Lösung entwickelt, ein mit concentrirter Silbernitratlösung (1:2) getränktes Papier sofort, ein mit verdünnter Lösung (1:20) getränktes nach einiger Zeit. Die Einwirkung bleibt aber bei Gegenwart freier Säure ganz, bei Gegenwart von Salpeter fast ganz aus. POLECK und THÜMMEL (225) erhielten aus der Einwirkung des Wasserstoffs auf Silbernitrat neben Ag auch Ammoniak (?) — Die Reduction von Platinchlorid durch reinen Wasserstoff bestreitet PELLET (226). Er schreibt die Reduction einer Verunreinigung des Gases mit Arsenwasserstoff zu. — Neutrale Palladiumchlorürlösung wird durch Wasserstoff schwarzgrau gefärbt (227). — Kaliumpermanganat oxydirt den Wasserstoff in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung allmählich, ebenso Chromsäure, dagegen wirkt Königswasser erst in zerstreutem Tageslicht, Eisenchlorid, Platinchlorid, Ferricyankalium, Salpetersäure vom spec. Gew. 1·42, concentrirte Salpeter- oder Schwefelsäure gar nicht ein (228).

Mit höherer Temperatur wächst die Wirksamkeit des Wasserstoffs. Bei Wasserbadtemperatur fällt er aus Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridiumchloridlösungen die Metalle vollständig aus (229). Dagegen kann man die Temperatur noch so hoch steigern, ohne dass gewisse Verbindungen, wie z. B. die Oxyde der Alkalierden, Aluminiumoxyd etc. irgend wie verändert werden. — Bei dunkler Rothgluth, besser noch bei nicht so hoher Temperatur und längerer Zeitdauer werden auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe reduzirt (231).

Wie erhöhte Temperatur wirkt auch erhöhter Druck auf die Reductionsfähigkeit des Wasserstoffs. Letzterer scheidet bei einem Druck von über 100 At. aus Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Sublimat metallisches Quecksilber aus. Unter gleichen Bedingungen werden wässriges Chlorsilberammoniak und schwefelsaures Silber zu Metall reduzirt (230).

Eine grosse Energie zeigt der Wasserstoff im *status nascens*. Er verbindet sich in diesem Zustande leicht mit einer Reihe von Elementen, z. B. mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod u. s. w. Jedoch wirkt der auf verschiedene Weise dargestellte nascirende Wasserstoff verschieden. So reducirt z. B. Natriumamalgam Halogensilber nicht, während die Reduction leicht eintritt, wenn man Zink und Säure oder elektrolytischen Wasserstoff anwendet. Ferner werden Chlorate weder durch elektrolytischen Wasserstoff, noch durch Natriumamalgam, wohl aber durch Zink und Säure in Chloride übergeführt. Diese und eine Reihe anderer bisher noch unerklärter Erscheinungen haben Tommasi (232) zu dem Schluss geführt, dass die verschiedenen Reductionswirkungen des auf irgend einem Wege dargestellten Wasserstoffs nicht auf substantiell verschiedene Modifikationen des Wasserstoffs zurückzuführen sind, dass die Hypothese, der Wasserstoff im *status nascens* bestehe aus Atomen, nicht befriedige; er erklärt es überhaupt für unwahrscheinlich, dass bei irgend einer Reaction der Wasserstoff im Zustand isolirter Atome auftreten könne. Richtiger sei es, wenn man annähme, dass bei einer Reduction gleichzeitig Wärme einwirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine grössere oder geringe Anzahl von Calorien verleihen.

Dem gegenüber weist Thomsen (233) nach, dass die Argumentation Tommasi's fehlerhaft sei (233).

Auch durch das elektrische Effluvium kann die Aktivität des Wasserstoffs erhöht werden. Nach Chabrier und Donkin (219, 220) verbindet sich ein solcher Wasserstoff direkt mit Stickstoff. Dasselbe findet statt, wenn in einem Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff Funkenentladungen stattfinden (234, 235, 236).

In hohem Grade wirksam, jedenfalls wirksamer wie gewöhnlicher, ist der occludirte Wasserstoff. So erklärt Berthelot (237) die lebhafte Entflammung des Platinmohrs oder -Schwammes nicht durch Verdichtung von Sauerstoff, sondern durch Bildung eines Platinhydrürs, welches sich (s. pag. 23) an der Luft unter Entflammung mit Sauerstoff verbindet (Döbereiner'sche Zündmaschine). Bei Gegenwart von Palladium verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff langsam zu Wasser (238). Bei Gegenwart von feinvertheiltem Platin, das auf ein Platinblech elektrolytisch niedergeschlagen war, reducirte Wasserstoff, wohl in Folge von Occlusionswirkung, da er unter gewöhnlichen Verhältnissen ohne resp von minimaler Wirkung ist, concentrirte Schwefelsäure sofort, verdünnte langsamer, in der Wärme schneller. Aus der concentrirten Salpetersäure entstand fast nur salpetrige Säure, aus der verdünnten auch Ammoniak und zwar um so mehr,

je verdünnter die Lösung war. Nitrate wurden rasch oxydirt, ebenso die Halogene, unterchlorige Säure, Kaliumchlorat. Concentrirte Schwefelsäure gab langsamer, aber stetig schweflige Säure. Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat, Ferrisalze, Mercurisalze, Ferricyankalium oxydirten säureartigen Wasserstoff sehr schnell. Stickoxyd gab bei Gegenwart von wenig H Stickstoff und NO, bei Anwesenheit von viel Wasserstoff Hydroxylamin und NH_3 (239).

Nach GLADSTONE und TRIBE werden durch von Palladium occludirten Wasserstoff Chlorate in Chloride, Nitrate in Nitrite, Ferricyankalium in Ferrocyankalium, Nitrobenzol in Anilin, Indigo in Indigweiss, schweflige Säure in Schwefelwasserstoff, Arsentrioxyd in Arsen verwandelt (240).

BEKETOFF beobachtete, dass bei Gegenwart eines aus der Lösung hervorragenden Platinblechs salpetersaures Kupfer und schwefelsaures Silber reducirt wurden. Bleisalze dagegen blieben unverändert (241).

Nach LÖW (242) reducirt Wasserstoffamalgam Eisenchlorid, Ferricyankalium Kaliumpermanganat.

GLADSTONE und TRIBE ziehen aus ihren Versuchen (243) den Schluss, dass die Wirkungen des occludirten und elektrolytischen Wasserstoffs dieselben sind.

Ueber die Verbindungen des Wasserstoffs mit den Nichtmetallen s. bei letzteren.

Der von OSANN (244) aus frisch destillirtem Nordhäuser Vitriolöl und Wasser elektrolytisch dargestellte Ozon- oder aktive Wasserstoff, der angeblich eine stärkere Verbindungsfähigkeit, geringeres Atomgewicht, — 0·66, — als der gewöhnliche Wasserstoff besitzt, schwach säuerlich riecht, stark reducirend wirkt etc., ist durch LÖWENTHAL (245) und MAGNUS (246) aus der Welt geschafft.

Analytisches.

Freier oder gebundener Wasserstoff wird durch Ueberführung in Wasser nachgewiesen.

Gasanalytisch bestimmt ihn HEMPEL (247) durch Absorption mittelst Palladiums, welches mit einer dünnen Oxydulhaut überzogen ist. Aller Wasserstoff wird absorbirt und kann später durch Ueberleiten von Luft verbrannt werden. Kohlensäure, Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe müssen vorher entfernt werden. Wendet man aber das Palladium in grösseren Mengen, 4 bis 5 Grm., an und erwärmt auf 90—100°, so ist dies nicht nöthig.

Um bei der Gasanalyse eine explosionsfreie Verbrennung von H zu erreichen, lässt DREHSCHMIDT (248) das Gas mit überschüssigem Sauerstoff gemischt wiederholt eine Platinröhre passiren, welche durch Palladiumdraht nahezu ausgefüllt ist und durch BUNSEN-Brenner erhitzt wird.

Nach HEMPEL (249) verbrennt aus Gemischen von Wasserstoff, Luft und Sumpfgas nur der Wasserstoff, selbst bei Ueberschuss von Sauerstoff, wenn man das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur oder bei äusserer Temperatur von 100° über Palladium leitet.

Um den Wasserstoff, der sich bei Operationen im zugeschmolzenen Rohr entwickelt, quantitativ zu bestimmen, empfiehlt TSCHIRIKOFF, diese Röhren mit Palladium zu beschicken (250). Durch Erhitzen auf 350° giebt letzteres alles Gas wieder ab.

Gleichungen für die Berechnung von Wasserstoff aus den Resultaten der Verbrennung bei einer Gasanalyse hat JÜPTNER aufgestellt (251).

Technische Anwendung des Wasserstoffs.

Früher wurde der Wasserstoff zur Füllung von Luftballons benutzt. Der erste, der mit einem solchen aufstieg, war 1783 der Professor am *Conservatoir des Arts et Métiers* in Paris, CHARLES (Charlière). Bald aber wurde der Wasserstoff vom Leuchtgas verdrängt.

Um das Wasserstoffgas, das mit wenig leuchtender Flamme brennt, zu Beleuchtungszwecken brauchbar zu machen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. SELLIGUE (252) sättigte das Gas mit dem durch Destillation des bituminösen Mergelschiefers von Autun erhaltenen Oel. WITHE liess Wasserstoff Retorten passiren, in welchen Harz oder Kohle auf Leuchtgas verarbeitet wurden. Letzteres Verfahren wurde in Belgien eingeführt unter dem Namen »Système Leprince«. GILLARD (1846) stülpte über die Brenner einen Helm aus Platindraht. Letzterer wurde dadurch zur Weissglut erhitzt und gab ein helles, unbewegliches Licht, machte auch die Anwendung von Cylindern entbehrlich. Diese Art der Beleuchtung konnte sich aber wegen der Subtilität, mit welcher die Laternen behandelt werden mussten, sowie wegen der Kosten nicht halten (233).

Auch der Vorschlag TESSIÉ DU MOTAY's, das Knallgas zur Beleuchtung zu benützen, wurde praktisch erprobt, aber ohne nachhaltigen Erfolg.

Seit wenigen Jahren bürgert sich das sogen. Wassergas (s. pag. 9) in der Technik immer mehr ein, wird aber fast nur zu Heizzwecken verwandt.

Von grosser Wichtigkeit namentlich für Schwefelsäurefabriken ist noch das Löthverfahren, welches gestattet, Bleiplatten vermittelst mit Luft gemengten Wasserstoffs ohne fremdes Loth aneinander zu löthen.

Wasserstoff und Sauerstoff.*)

Der Wasserstoff geht mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen ein, zu Wasser, H_2O, und zu Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2.

Wasser.

Geschichtliches. Ueber die Natur des Wassers, welches bei seiner enormen Verbreitung auf der Erde einer der ersten Stoffe war, mit welchem

*) 1) BUNSEN, Gasom. Meth., Braunschweig 1857, pag. 258. 2) HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC, GILB. Ann. d. Phys. 20, pag. 49. 3) W. HENRY, Ann. of philos. 25, pag. 462. 4) TURNER, Edinb. Phil. 12, pag. 311. 5) REGNAULT u. REISET, Ann. Chem. 59, pag. 208. 6) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. f. Chem. u. Phys. 34, pag. 91; 38, pag. 321; 39, pag. 159; 42, pag. 60; 63, pag. 465; KASTN., Arch. 2, pag. 225 7) DULONG u. THÉNARD, Ann. chim. et phys. 23, pag. 440; 24, pag. 380. 8) SCHWEIGGER, SCHWEIGG. Journ. 63, pag. 375. 9) PLEISCHL, SCHWEIGG. Journ. 39, pag. 142, 201, 351. 10) DELARIVE u. MARCET, Ann. chim. phys. 39, pag. 328. 11) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 47, pag. 133. 12) DÖBEREINER, Journ. f. pr. Chem. 1, pag. 114; Ann. Chem. 14, pag. 10. 13) W. HENRY, Phil. Mag. Journ. 6, pag. 364. 14) DÖBEREINER, Ann. Chem. 1, pag. 29. 15) ERMAN, Abh. Acad. Berl. 1818 u. 1819, pag. 368. 16) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 63, pag. 465. 17) MAHLA, Ann. Chem. 81, pag. 255. 18) GROTHUSS, SCHWEIGG. Journ. 4, pag. 238; GILB. Ann. Phys. 33, pag. 212; 58, pag. 345; 69, pag. 241. 19) SCOTT, Chem. News 56, pag. 175. 20) GRAHAM, N. Quart. Journ. of Soc. 6, pag. 354. 21) FARADAY, Ann. Phys. 33, pag. 149. 22) BAUDRIMONT, Compt. rend. 41, pag. 177. 23) DELARIVE, POGG. Ann. 46, pag. 489. 24) RITTER, GMELIN-KRAUT, Bd. I, 2, pag. 47. 25) FUSINIARI, Giorn. di Fisica 1825, 8, pag. 259. 26) BIOT, GILB. Ann. 20, pag. 99. 27) DELAROCHE, SCHWEIGG. Ann. 1, pag. 172. 28) DEGEN, POGG. Ann. 38, pag. 454. 29) H. N. WARREN, Chem. News 67, pag. 195. 30) HOOKE u. ORKNEY, GILB. Ann. 20, pag. 143. 31) SAUSSURE, GILB. Ann. 17, pag. 180. 32) MALLARD u. LE CHATELIER, Compt. rend. 91,

Lebewesen in Berührung kamen, herrschten bis zum Ende des vorigen Jahrhunderts ganz verworrene, grösstentheils falsche Anschauungen. Die alten Völker sahen in ihm den Grundstoff der meisten, wenn nicht aller anderen Körper (THALES). Unter den Aristotelischen Elementen nahm es ebenfalls einen hervorragenden Platz ein. Da überhaupt die Anschauung des ARISTOTELES länger als ein Jahrtausend Geltung hatte, so war es natürlich, dass die Natur des Wassers erst sehr spät Aufklärung fand. Diese Anschauung zeitigte namentlich zwei Ansichten: Das Wasser könne sich einerseits in Luft, andererseits in feste Materie verwandeln.

Was die erstere betrifft, so glaubte PARACELSUS, dass unter der Einwirkung des Feuers das Wasser in gewöhnliche Luft übergehe. Obgleich dies in späterer Zeit, zuerst von VAN HELMONT, dann von BOYLE bestritten wurde, hielten doch noch bis zum Ende des 18. Jahrhunderts viele Forscher daran fest, so z. B. ELLER in Deutschland (1745), DEMACHY in Frankreich (1774). Selbst NEWTON galt der Wasserdampf als sehr mit der Luft verwandt. Erst als man die einzelnen Bestandtheile der Luft und ihre Unfähigkeit, sich zu Wasser zu vereinigern, kennen lernte, fiel diese ganze falsche Vorstellung.

Dass das Wasser feste Materie zu bilden vermöge, glaubten schon die Philosophen der frühesten Zeit. So entstand nach DIODOR (30 v. Ch.) der Bergkrystall durch die Einwirkung des himmlischen Feuers auf Wasser. PLINIUS der jüngere, SENECA und andere verfochten aber die Meinung, nicht Feuer, sondern die Kälte sei es, welche das Wasser in Bergkrystall verwandele, daher der Name κρύσταλλος = Eis. Letzteren Irrthum bekämpfte erst AGRICOLA im 16. Jahrhundert, indem er sagte, wenn der Bergkrystall auf dieselbe Weise entstehe wie das Eis, so müsste er auch leichter sein als Wasser, und gleich Eis auf dem Wasser schwimmen. Er glaubte überhaupt nicht, dass aus Wasser allein feste, steinige Materie entstehen könne. Da sich im folgenden Jahrhundert noch eine Reihe anderer Gelehrten fand, welche diese Ansicht theilten, so kam allmählich die Lehre von der Umwandelbarkeit des Wassers in feste Materie durch Kälte in Vergessenheit. Damit fiel aber die Lehre für sich nicht; als Ersatz für die Kälte suchte man nach anderen Ursachen und glaubte solche in

---

pag. 825. 33) A. MITSCHERLICH, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1893, pag. 160. 34) BERTHELOT u. VIEILLE, Compt. rend. 95, pag. 199; Jahresber. 1882, pag 56. 35) BERTHELOT u. VIEILLE, Compt. rend. 96, pag. 672. 36) BERTHELOT u. VIEILLE, Compt. rend. 98, pag. 545; Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 554. 37) GMELIN-KRAUT, Lehrbuch d. anorg. Chem. 1877, Bd. I, 1, pag. 290. 38) FAVRE u. SILBERMANN, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 399. 39) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 1240—1246. 40) C. v. THAN, Ann. phys. (2) 13, pag. 84; 14, pag. 393. 41) J. THOMSEN, Ber. 1882, pag. 2998; Thermochem. Unters., Leipzig 1882, pag. 52. 42) SCHÜLLER u. WARTHA, Ann. Phys. (2) 2, pag. 381. 43) DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie, Stuttgart 1892, Bd. 1, pag. 415. 44) FARADAY, Ann. chim. phys. 8, pag. 363. 45) WHEATSTONE, Phil. Trans. 1834, pag. 586. 46) SCHAFFGOTSCH, Ann. Phys. 100, pag. 253; 101, pag. 471; 102, pag. 627. 47) TYNDALL, Phil. Mag. (4) 13, pag. 473. 48) SCHRÖTTER, Wien. Acad. Ber. 24, pag. 18. 49) TERQUEM, Compt. rend. 66, pag. 1037. 50) FRANKLAND, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 308. 51) S. SANTINI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 142 u. 274. 52) H. W. VOGEL, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 2313. 53) A. R. LEEDS, Am. Chem. soc. Journ. 1884. 54) MÜLLER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, pag. 1627. 55) PICCARD, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 180. 56) ROSENFELD, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1881, pag. 2102. 57) BERZELIUS u. DULONG, Ann. chim. phys. 15, pag. 386. 58) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 189; Journ. f. pr. Chem. 26, pag. 499. 59) DITMAR, Chem.-Ztg. 14, pag. 197 u. 254. 60) ERDMAN u. MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 26, pag. 461. 61) MEYER u. SEUBERT, Lehrbuch, Leip-

gewissen chemischen Mitteln, in der Wärme oder in der Lebenskraft der Vegetabilien gefunden zu haben.

Ueber die Umwandlung des Wassers in Stein durch chemische Mittel kann hinweggegangen werden, da es sich hierbei nur um betrügerische Manipulationen, zu denen sich die Alchemie hergab, handelte.

Anders ist es aber mit der Einwirkung der Hitze auf Wasser. In der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts glaubten BOYLE und BORRICHIUS zu gleicher Zeit, Wasser durch Erhitzen in Erde umgewandelt zu haben. Sie erhielten nämlich bei der Destillation von reinem Wasser, wofür sie das Schnee-, Regen- oder Hagelwasser ansahen, immer einen mehr oder weniger beträchtlichen festen Rückstand. BORRICHIUS behauptete sogar, wenn man das Destilliren oft genug wiederhole, so würde alles Wasser zu feuerfester, unschmackhafter Erde. Dieser durch das Experiment scheinbar unterstützten Anschauung traten die meisten Naturforscher bei und man ging von ihr nicht ab, selbst als von namhaften Gelehrten, wie BOERHAVE, LE ROY u. a. bewiesen wurde, dass der feste Rückstand von Staub aus der Atmosphäre, sowie von aufgelöstem Glase herrühre. Etwas mehr, wenn auch nicht vollständig überzeugend, wirkten nach dieser Richtung hin die auf die Auflösungsfähigkeit des Wassers für Glas etc. bezüglichen Untersuchungen LAVOISIER's, SCHEELE's und DALBERG's. Die Wärme als Grund der Umwandlung des Wassers in Erde wurde erst mit der Kenntniss der Zusammensetzung des Wassers beseitigt.

Gleich lange dauerte es, bis man auch die Lebenskraft als Umwandlungsursache fallen liess. VAN HELMONT, BOYLE u. a. suchten die Lehre des THALES, dass das Wasser die erdigen Bestandtheile der Pflanzen bilde, experimentell zu beweisen. Als man aber erkannt hatte, dass chemische Mittel nicht im Stande wären, die Verwandlung des Wassers herbeizuführen, ging man auch von jener Ansicht ab.

Die volle Aufklärung der Natur des Wassers wurde eingeleitet durch die vervollständigte Kenntniss des Wasserstoffs. Dass dieser bei der Verbrennung Wasser bilde, war lange vor der Synthese des letzteren bekannt, wurde aber

---

zig 1883. 62) KAISER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1887, pag. 2333. 63) COOKE u. RICHARDS, Am. chem. soc. Journ. 10, pag. 191. 64) NOYES, Am. chem. soc. Journ. 11, pag. 3. 65) NOYES, Am. chem. soc. Journ. 12, pag. 44. 66) RAYLEIGH, Chem. News 59, pag. 147. 67) CLARKE, Phil. Mag. (5) 12, pag. 101. 68) A. W. HOFMANN, Einleitung in die moderne Chemie, V. Aufl. 1871, pag. 58. 69) A. W. HOFMANN, Einleitung in die moderne Chemie V. Aufl. 1871, pag. 60 u. 61. 70) A. W. HOFMANN, Einleitung in die moderne Chemie, V. Aufl. 1871, pag. 78 u. 79. 71) LADENBURG, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1483. 72) LADENBURG, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1479, 1480 u. 1481. 73) BOHLIG Ann. Chem. 125, pag. 21. 74) STAS, DINGL. polyt. Journ. 1867, 185, pag. 225; Untersuch über die Gesetze der chem. Prop. Leipzig 1867, pag. 110. 75) J. S. THOMSON, Chem. News 40, pag. 18. 76) BUNSEN, Gasom. Methoden, Braunschweig 1857, pag. 151. 77) GROVE, Journ. of the soc. chem. London (2) 1, pag. 263. 78) SCHÖTTER, Wien. Acad. Ber. 10, pag. 527. 79) SCHRÖDER, Ann. Chem. 109, pag. 45. 80) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 73, pag. 77; Ann. Chem. Suppl. 8, pag. 390. 81) MARTIUS u. CHANCEL, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 548. 82) KREBS, POGG. Ann. 146, pag. 494. 83) RÜDORFF, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1870, pag. 60. 84) SORBY, Phil. Mag. (4) 18, pag. 105. 85) J. THOMSON, Jahresber. 1850, pag. 47. 86) W. THOMSON, Phil. Mag. (3) 37, pag. 123. 87) J. THOMSON, Edinburg Trans. 16. 88) DEWAR, L. R. Soc. Proc. 30, pag. 533. 89) MOUSSON, Ann. Phys. 105, pag. 161. 90) RAOULT, Ann. chim. phys. (6) 2, pag. 66. 91) GMELIN-KRAUT, Bd. I, 2, pag. 50. 92) BERTIN, L'institut

falsch gedeutet. PRISTLEY vermochte die Wasserbildung nicht zu erklären, WATT stellte als Vermuthung auf, dass das Wasser aus Sauerstoff und Phlogiston — unter letzterem verstand man nach den Anschauungen der damaligen Zeit (1783) wohl Wasserstoff — bestehe. Früher als WATT hatte aber CAVENDISH 1781 festgestellt, dass das Verbrennungsprodukt von Wasserstoff einzig und allein Wasser sei. Er stellte Versuche an, die für die Verhältnisse der damaligen Zeit ganz überraschend genaue Resultate gaben. Nach diesen hatten 423 Maass Wasserstoff fast genau 1000 Maass atmosphärische Luft zur Verbrennung nothwendig. CAVENDISH gab ferner an, dass, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff im richtigen Verhältniss gemischt verbrennt, kein Gas mehr übrig bleibe.

LAVOISIER war zu gleicher Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Da diese aber von der vorgefassten Meinung LAVOISIER's beeinflusst waren, zunächst, es müsse sich bei der Verbrennung von Wasserstoff diejenige Säure bilden, aus welcher er entwickelt war, später, es müsse Schwefelsäure oder schweflige Säure oder Kohlensäure — da ja auch Phosphor, Kohle, Schwefel u. a. Säuren gäben — entstehen, so waren sie resultatlos. Erst als LAVOISIER privatim von den noch nicht veröffentlichten Untersuchungen CAVENDISH's unterrichtet wurde, hatten auch die seinigen Erfolg. Das Prioritätsrecht der Entdeckung gebührt CAVENDISH, der sie in der phlogistischen Theorie entsprechenden Ausdrücken aussprach. LAVOISIER that letzteres im Sinne des antiphlogistischen Systems, trug aber auch seinerseits noch manches zur Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers bei, indem er u. a. den analytischen Beweis für diese lieferte, dadurch, dass er Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitete. Wie CAVENDISH machte er auch volumetrische Messungen, daneben suchte er die Gewichtsverhältnisse zu ermitteln. Nach seinen Angaben ist Wasser dem Volum nach aus 12 Vol. Sauerstoff und 22·9 Vol. Wasserstoff, dem Gewicht nach aus 86.9 Thln. Sauerstoff und 13·1 Thln. Wasserstoff zusammengesetzt. Später fand er, dass auf 85 Gew.-Thl. Sauerstoff 15 Gew.-Thle. Wasserstoff kommen. Das richtige Volumenverhältniss ermittelten 1805 GAY-LUSSAC und HUMBOLDT: 2H:1O welche Zusammensetzung neuerdings von SCOTT (19) revidirt wurde.

---

par Arnoult 1864, pag. 208. 93) DECHARME, Compt. rend. 96, pag. 869. 94) KOPP, Ann. Chem. 93, pag. 129. 95) OSANN, KAST. Arch. 19, pag. 95. 96) BRUNNER, Ann. Phys. 117, pag. 454. 97) DUFOUR, N. Arch. phys. nat. 8, pag. 89; Compt. rend. 34, pag. 1079. 98) DUVERNAY, Ann. Phys. 117, pag. 454. 99) BUNSEN, Ann. Phys. 141, pag. 3. 100) BARTHELEMY, Compt. rend. 70, pag. 146. 101) BRUNNER, Ann. Phys. 64, pag. 116. 102) STRUVE, Ann. Phys. 66, pag. 298. 103) MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 35, pag. 254. 104) LAPLACE u. LAVOISIER, Mém. de l'acad. 780. 105) JAMIN, Compt. rend. 70, pag. 715 u. 929. 106) PRAVOSTAYE u. DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 8. 107) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 5. 108) PICTET, N. Arch. ph. nat. 59, pag. 154. 109) TURRENTINI, Jahresber. 1877, pag. 54. 110) NEUMANN, Ann. Phys. 113, pag. 382. 111) PLÜCKER u. GEISSLER, Ann. Phys. 86, pag. 238. 112) FRANKENHEIM, Ann. Phys. 86, pag. 451. 113) HAGEN, Abh. Ber. Acad. 1855, math. Abth. 1. 114) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 2, pag. 130. 115) HÄLLSTRÖM, Ann. Phys. 34, pag. 220. 116) JOULE u. PLAYFAIR, Phil. Mag. (3) 30, pag. 41. 117) DESPRETZ, Ann. chim. phys. 70, pag. 45. 118) ROSSETTI, Ann. chim. phys. (4) 10, pag. 461. 119) KOPP, Ann. phys. 72, pag. 1. 120) BORNETTI, Ann. Phys. (2) 8, pag. 805. 121) EXNER, Jahrb. der Chem. 1873, pag. 28. 122) VAN DER WAALS, Arch. Neerland 12, pag. 457. 123) MARSHALL, SMITH u. OSMOND, Ann. Phys. (2) 7, pag. 253 u. 752. 124) TAIT, Ann. Phys. (2) 7, pag. 752. 125) ROSSETTI, Jahrb. d. Chem. 1869, pag. 80. 126) KOPP, Ann. Phys. 72, pag. 1 u. 223. 127) KURZ, Ann. Phys. (2) 10, pag. 14. 128) MASCART, Ann. Phys. (2) 10, pag. 13.

Vorkommen. Das Wasser bildet einen ganz beträchtlichen Theil der Erdmasse. Es kommt in der Atmosphäre als Dampf vor, in festem Zustande bildet es das Eis, mit einer grossen Reihe von Körpern verbindet es sich als Krystall-, Hydrat-, Constitutionswasser.

Bildung. Das Wasser ist das Produkt der Verbrennung von Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen mit Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen.

Diese Verbrennung kann hauptsächlich bewirkt werden durch höhere Temperatur, höheren Druck, durch die Wirkung des elektrischen Funkens oder durch gewisse Metalle. Am raschesten und energischsten geht sie vor sich, wenn auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff kommt, eine Mischung, welche in Folge ihrer grossen Explosionsfähigkeit Knallgas genannt wird.

Selbst der kleinste elektrische Funke bringt Knallgas zur Entzündung. Dieselbe ist zunächst an den Punkt gebunden, an welchem der Funke das Gemisch berührt. Durch die an demselben eintretende Verbrennung wird aber so viel Wärme erzeugt, dass sich die Verbrennung durch die ganze Masse fortpflanzt. Anders verhält es sich, wenn der letzteren fremde Gase beigemengt sind. So findet keine Entzündung mehr statt, wenn zu 1 Vol. Knallgas 0·5 Vol. Aethylen, 0·83 Vol. $SiFl_4$, 1 Vol. Ammoniak, 2 Vol. Schwefelwasserstoff, 2 Vol. Chlorwasserstoff, 8 Vol. Wasserstoff, 9 Vol. Sauerstoff, 11 Vol. N_2O (DAVY), 5 Vol. Sauerstoff, 4·7 Vol. Wasserstoff (2), 1.5 Vol. C_2N_2, 2 Vol. Ammoniak, 3 Vol. Kohlensäure, 4 Vol. Kohlenoxyd, 6 Vol. Stickstoff (3) zugesetzt werden. Dagegen gestattet ein Zusatz von 0·25 Vol. Schwefelwasserstoff, 0·5 Vol. Aethylen, 0·5 Vol. Ammoniak, 1 Vol. Schweflige Säure, 2 Vol. Kohlensäure, 3 Vol. Kohlenoxyd, 3 Vol. Chlorwasserstoff, 7 Vol. Wasserstoff, 7 Vol. N_2O, 10 Vol. Luft, 12 Vol. Sauerstoff die Entzündung des Knallgases, während von diesen Gasen der Reihenfolge nach 0·5 Vol., 1 Vol., 1 Vol., 2 Vol., 3 Vol., 4 Vol., 4 Vol., 9 Vol., 9 Vol., 12 Vol., 14 Vol. dieselbe verhindern. Die Ursache dieser letzten Wirkung ist noch nicht genügend aufgeklärt. Wäre es die Wärmeentziehung allein, so müssten die Gasmengen im umgekehrten Verhältniss zu ihrer spezifischen Wärme stehen, was nach TURNER (4) nicht der Fall ist. —

Wie schon erwähnt, begünstigt das im Wasser bestehende Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff die Verbrennung am meisten. Vollständig wird letztere

129) ROSSETTI, Jahresber. 1867, pag. 45. 130) ROSSETTI, Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 370. 131) OERSTEDT, Ann. Phys. 9, pag. 603. 132) CAILLETET, Compt. rend. 75, pag. 77. 133) GRASSI, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 457. 134) HIRN, Ann. chim. phys. (4) 10, pag. 32 u. 90. 135) RANKINE, Phil. Mag. (4) 1, pag. 548. 136) TAIT, Ann. Phys. (2) 9, pag. 374. 137) MAGGIE, Ann. Phys. (2) 25, pag. 421. 138) QUINCKE, Jahresber. 1870, pag. 3 u. 4. 139) FRANKENHEIM, Ann. Phys. 72, pag. 178. 140) BRUNNER, Ann. Phys. 70, pag. 481. 141) DECHARME, Ann. chim. phys. (5) 3, pag. 417. 142) GUÉRONT, Compt. rend. 79, pag. 1201. 143) DAMMER, Anorg. Chemie, Stuttgart 1892, Bd. I, pag. 418 u. 419. 144) CHRISTIANSEN, Ann. Phys. (2) 14, pag. 23. 145) WINKELMANN, Ann. Phys. 153, pag. 481. 146) BOTTOMLEY, L. R. Soc. Proc. 28, pag. 462. 147) WEBER, Jahresber. 1879, pag. 99. 148) GRÄTZ, Ann. Phys. (2) 18, pag. 79. 149) WÜLLNER, Ann. Phys. (2) 8, pag. 648. 150) HENRICHSEN, Ann. Phys. (2) 8, pag. 83. 151) PFAUNDLER u. BAUMGARTNER, Ann. Phys. (2) 8, pag. 148. 152) REGNAULT, Jahresber. 1848, pag. 86; 1869, pag. 93. 153) NEESEN, Ann. Phys. (2) 18, pag. 369. 154) VELTEN, Ann. Phys. (2) 21, pag. 31. 155) BUNSEN, Ann. Chem. 72, pag. 44. 156) V. MEYER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1882, pag. 297. 157) WITTSTEIN, Pharm. Vierteljahrsschrift 10, pag. 342. 158) SPRING, Belg. A. B. (3) 5, pag. 5 u. 55. 159) DESAINS, Compt. rend. 94, pag. 1144; 95, pag. 433. 160) RÖNTGEN, Ann. Phys. (2) 23, pag. 1 u. 259. 161) BOAS, Ann. Phys. (2) 5, pag. 797. 162) SORET, Arch. ph. nat. (3) 11, pag. 276.

durch den elektrischen Funken auch noch herbeigeführt, wenn das Volum des Sauerstoffs mehr als 0·1 von dem des Wasserstoffs, oder wenn das Wasserstoffvolum 0·12 von dem des Sauerstoffs beträgt. Werden diese Verhältnisse ungünstiger, so wird auch die Verbrennung unvollkommen, bis diese bei 0·065 Vol. H zu 1 Vol. O gar nicht mehr eintritt (5). Bei Gegenwart anderer Gase, z. B. Kohlensäure oder Luft, verbrennt das Knallgas vollständig, wenn auf 1 Vol. CO_2 wenigstens 0·37 Vol., auf 1 Vol. Luft wenigstens 0·17 Vol. Knallgas kommen.

Der elektrische Funke bewirkt noch Entzündung, wenn das Knallgas gemischt ist mit 2·82 Vol. Kohlensäure oder 3·37 Vol. Wasserstoff oder 9·35 Vol. Sauerstoff; dieselbe tritt aber nicht ein, wenn die Menge dieser Gase 2·89 Vol. CO_2, 3·93 Vol. H, 10·68 Vol. O beträgt, falls nicht bei dem Entzündungsversuch die freie Ausdehnung verhindert oder die Temperatur höher geworden ist. — Nach BUNSEN (1) rührt diese Verschiedenheit in der Wirkung der beigemengten Gase davon her, dass die Verbindungsfähigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Anziehungskräfte der Molekeln auch solcher Gase, welche nicht an der chemischen Verbindung theilnehmen, beeinflusst wird.

Wie durch Elektricität, so wird auch durch erhöhte Temperatur die Verbrennung des Wasserstoffs eingeleitet. Es bedarf dazu nicht einmal eines brennenden Körpers, schon glühender Eisendraht oder glühende Kohle bewirken eine rasche Vereinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser.

Unter den Metallen, welche die Verbrennung herbeiführen, nimmt Platin die erste Stelle ein. Wie bei der Occlusion (s. o.) die Wirkungen des Platins als Draht, Schwamm, Mohr theilweise verschieden sind, so auch hier.

Platinschwamm, durch nicht zu heftiges Glühen von Platinsalmiak erhalten, leitet bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Verbrennung ein. Durch die erzeugte Hitze kommt er selbst ins Glühen, worauf dann die Verbrennung lebhaft vor sich geht. Letztere wird, wie überhaupt, begünstigt, wenn das Wasserstoff-Sauerstoffgemenge die beiden Gase in dem Verhältniss enthält, wie sie im Wasser vereinigt sind. Aber auch, wenn neben viel Wasserstoff wenig Sauerstoff vorhanden ist oder umgekehrt, so veranlasst Platinschwamm eine wenn auch langsam vor sich gehende Verbrennung, die erst dann zu Ende ist, wenn das in geringerer Menge vorhandene Gas vollständig zu Wasser verbrannt ist.

---

163) CROULLEBOIS, Ann. chim. phys. (4) 22, pag. 139. 164) CROULLEBOIS, Compt. rend. 76, pag. 847. 165) CORNU, Compt. rend. 70, pag. 989. 166) JAMIN, Compt. rend. 70, pag. 966. 167) JAMIN, Jahresber. 1856, pag. 139. 168) DALE u. GLADSTONE, Phil. Trans. 1863, pag. 323. 169) JAMIN, Jahresber. 1857, pag. 113. 170) QUINCKE, Monatsber. der Berl. Acad. 1883 pag. 409; Ann. Phys. (2) 19, pag. 401. 171) BLECKRODE, Ann. Phys. (2) 3, pag. 161. 172) BOURGOING, Bull. de la soc. chim. (2) 17, pag. 244. 173) KOHLRAUSCH, Ann. Phys. 149, pag. 170. 174) EXNER u. GOLDSCHMIDT, Sitzber. der Acad. der Wiss. Wien 76, pag. 455. 175) AYRTON u. PERRY, Chem. News 35, pag. 229; 36, pag. 212. 176) AYRTON u. PERRY, Phil. Mag. (5) 5, pag. 43. 177) FOUSSERAN, Compt. rend. 99, pag. 80. 178) EXNER, Sitzungsber. der Acad. der Wiss. Wien 77, pag. 655 u. 231. 179) STREINTZ, Ann. Phys. (2) 13, pag. 644. 180) QUINCKE, Ann. Phys. (2) 24, pag. 606. 181) SCHUHMEISTER, Sitzungsber. d. Acad. d. Wiss. Wien 83, pag. 45. 182) DUPERRAY, Compt. rend. 72, pag. 723; Jahresber. 1871, pag. 14. 183) LEGRAND, Ann. chim. phys. 59, pag. 423. 184) RAMSAY u. YOUNG, Chem. News 49, pag. 215. 185) J. THOMSEN, Jahresber. 1874, pag. 20. 186) JAROLIMEK, Sitzungsber der Acad. der Wiss. Wien 86, pag. 989. 187) DE LUCCHI, Ann. Phys. (2) 6, pag. 221. 188) MALLARD u. LE CHATELIER, Compt. rend. 93, pag. 1014. 189) STRAUSS, Ann. Phys. (2) 7, pag. 676. 190) DEWAR, Chem. News 51, pag. 27. 191) NADEIDIN, Ann. Phys. (2) 9, pag. 721. 12) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 74, pag. 1050. 193) JANSSEN, Ann. chim.

Die Zündkraft des Platinschwamms hält an der Luft einige Tage, bisweilen auch nur wenige Stunden an. Es genügt aber dann geringe Temperaturerhöhung, wie z. B. Körperwärme, um die beschriebene Wirkung wieder herbeizuführen. Vollständig gewinnt er die Zündkraft wieder, wenn er frisch ausgeglüht wird. — Langsame Verbrennung leitet er auch ein, wenn er mit Alkohol oder Wasser angefeuchtet war (6). Dasselbe ist der Fall, wenn er zu heftig geglüht war. Es tritt dann keine Explosion ein. Nach DULONG und THÉNARD (7) verliert Platinschwamm seine Zündkraft an der Luft langsamer als Platindraht oder Platinfeile; er wird in feuchter Luft unwirksamer, als in trockener; dagegen wird die Wirksamkeit durch Liegen an der Luft oder Befeuchten mit Wasserdampf nicht merklich vermindert. Seine ursprüngliche Kraft gewinnt er durch wenige Tropfen Salpetersäure und darauffolgendes Erhitzen auf 200° wieder. Dieselbe wird aber wieder aufgehoben durch die geringste Menge Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium. Die durch Ammoniak verloren gegangene Zündkraft stellt Chlor oder Salpetersäuregas wieder her. Der Platinschwamm entlässt dann, bevor er den Wasserstoff zur Entzündung bringt, Chlorammonium bezw. salpetersaures Ammon in Dampfform. — In den übrigen Fällen genügt zur Wiederherstellung der ursprünglichen Wirksamkeit gelindes Erhitzen (8).

Noch energischer als Platinschwamm wirkt Asche von Fliesspapier, welche man fünf Mal mit Platinsalmiaklösung getränkt hat (9). Die Wirkung derselben erstreckt sich noch bis zu einer Temperatur von —20° (10).

Das durch Erhitzen von Platinchloridlösung mit Natriumtartrat erhaltene Platin wirkt ebenso wie Platinschwamm (11).

Die Eigenschaft des Platinschwarz oder Platinmoors, Sauerstoff in grosser Menge auf sich zu verdichten, führt eine sofortige und lebhaft vor sich gehende Umwandlung des Wasserstoffs in Wasser aus, dabei geht es jedoch in einen dem Platinschwamm ähnlichen Zustand über. Ueber Quecksilber in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, bildet es nach Versuchen DÖBEREINER's (12) und HENRY's (13) erhebliche Mengen Wasser. Ammoniak, in geringster Menge, wirkt wie auf Platinschwamm. Aufgehoben wird diese Wirkung durch schwaches Erwärmen oder Spuren von Salzsäuregas (14).

---

phys. (4) 23, pag. 274; 24, pag. 215. 194) LIVEING u. DEWAR, Ann. Phys. (2) 6, pag. 481. 195) DESLANDRES, Compt. rend. 100, pag. 859. 196) DEVILLE, Compt. rend. 45, pag. 857, 56, pag. 195; N. arch. ph. nat. 9, pag. 51. 197) MALLARD u. CHATELIER, Compt. rend. 93, pag. 1014. 198) MALLARD u. CHATELIER, Compt. rend. 39, pag. 1076. 199) BUNSEN, Ann. Phys. 131, pag. 161. 200) PERROT, Compt. rend. 46, pag. 180; 47, pag. 359. 201) PERROT u. THÉNARD, Compt. rend. 76, pag. 1508. 202) DEHÉRAIN u. MAQUENNE, Compt. rend. 93, pag. 895, 963 u. 1021. 203) FISCHER, Chemische Technologie des Wassers, Braunschweig 1880. 204) THOMSEN, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1873, pag. 697, 710, 917 u. 1513. 205) MARIGNAC, Jahresber. 1870, pag. 105; Ann. chim. phys. 1878, 8, pag. 410. 206) THOMSEN, Ann. Phys. 142, pag. 337; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1870, pag. 716. 207) SCHÜLLER, Ann. Phys. 136, pag. 70; Jahresber. 1869, pag. 93. 208) RÜDORFF, Ann. Phys. 114, pag. 63; 116, pag. 55 145, pag. 599. 209) COPPET, Jahresber. 1871, pag. 26. 210) BUCHANAN, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1874, pag. 1457. 211) MENDELEJEFF, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1875, pag. 540. 212) GUTHRIE, Chem. Soc. Journ. (2) 12, pag. 333. 213) BUNSEN, Jahresber. 1855, pag. 278. 214) Jahresber. 1859, pag. 102 u. 117; 1861, pag. 53; 1867, pag. 90. 215) JOULE u. PLAYFAIR, Chem. Soc. Journ. 1, pag. 139; Jahresber. 1847 u. 1848, pag. 42. 216) MÜLLER u. ERZBACH, Ann. Phys. (2) 23, pag. 607. 217) NEUMANN, Jahresber. 1874, pag. 105. 218) KRAUT, Jahresber. 1874, pag. 108. 219) LASPEYRES, Jahrb. Miner. 1873, pag. 159. 220) NORDENSKIÖLD,

Platindraht oder Platinblech bewirken erst bei erhöhter Temperatur rasche Wasserbildung, wobei sie glühend werden (DAVY). Nach ERMAN (15) genügt eine Wärme von 50 bis 51°. In frischem Zustande führen sie erst bei 300° die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff aus, nach öfterem Glühen schon bei 50 bis 60°; nach Eintauchen in Salpetersäure und darauffolgendem Erhitzen auf 200°, sowie nach Behandlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure wirkt er schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Frische Platinfeile erhitzt sich im Knallgas, Platinfolie, frisch dargestellt und zu einem Pfropfen zusammengedrückt, führt schon bei gewöhnlicher Temperatur Verpuffung herbei. — Quecksilber, Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure in trocknem Zustande, längeres Liegen an der Luft oder in geschlossenen Gefässen vernichten die Wirksamkeit des Platins, welche durch Glühen oder durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure wieder hergestellt werden kann (DULONG und THÉNARD). Die Wirksamkeit des Platins wird aufgehoben oder zum mindesten sehr beeinträchtigt, wenn die Oberfläche desselben nicht vollständig rein ist (FARADAY).

Iridium wirkt ähnlich wie Platin. Iridiumschwamm ist wirksamer als Platinschwamm, verliert auch seine Zündkraft nicht so leicht, wie dieser. Auch hier wirkt auf letztere Ammoniak vollständig zerstörend. Iridiummoor führt lebhafte Verbrennung herbei (16). Nach DULONG und THÉNARD tritt durch Iridiumschwamm Wasserbildung unter Erhitzen des ersteren, aber ohne Verpuffung ein.

Osmiumschwamm wirkt bei 40 bis 50°, Rhodiumschwamm bei 240° (DULONG und PHÉNARD).

Palladium verhält sich nach DAVY als Blech und Draht wie Platin. Ebenso die Palladiumfeile (DULONG und THÉNARD). Palladiumschwamm führt bei gewöhnlicher Temperatur Verbrennung unter Feuererscheinung herbei. Palladiumpulver, aus Cyanpalladium durch Glühen erhalten, ist schwerer wirksam als Platinschwamm (PLEISCHL). Palladiumpapierasche kommt in der Wirksamkeit der Platinpapierasche fast gleich (DELARIVE und MARCET).

Goldblech bildet aus Knallgas je nach der Dicke zwischen 250 und 280° Wasser; Goldpulver, aus Goldlösung durch Zink erhalten und ohne Anwendung höherer Temperatur getrocknet, bei 120°, nach dem Glühen bei 55° (DULONG und THÉNARD), Goldpapierasche bei 50° (DELARIVE und MARCET).

Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1874, pag. 475. 221) CLARKE, Amer. Journ. of Science and Arts, von Silliman (3) 8, pag. 428. 222) CHURCH, Chem. News 33, pag. 203. 223) DAMMER, Anorg. Chemie, Stuttgart 1892, Bd. I, pag. 426. 224) SCHNEIDER, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 160. 225) FISCHER, Chem. Technologie des Wassers, Braunschweig 1880, pag. 15 u. ff. 226) FILHOL u. FUMET, DINGL. polyt. Journ. 1877, 224, pag. 165 227) RÜDORFF, Ann. Phys. 122, pag. 338; DINGL. polyt. Journ. 1869, 194, pag. 57. 228) HANAMANN u. GETHRIE, Jahresber. 1873 pag. 85; 1878, pag. 66; Philos. Mag. Journ. 1876, pag. 49. 229) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 1173; DINGL. polyt. Journ. 1874, 213, pag. 239. 230) TOLLINGER, Sitzb. d. Wiener Acad. d. Wiss. 1875, 71, pag. 155 u. 509. 231) TOLLINGER, Sitzber. d. Wiener Acad. d. Wiss. 1875 72, pag. 535. 232) TOLLINGER, Jahresber. 1875, pag. 63. 233) WITZ, Compt. rend. 82 pag. 329; DINGL. potyt. Journ. 220, pag. 563. 234) MEIDINGER, Badische Gewerbeztg. 1868, pag. 98. 235) MEIDINGER, DINGL. polyt. Journ. 204, pag. 409; 217, pag. 474. 236) SIEBE, DINGL. polyt. Journ. 168, pag. 434; 191, pag. 189; 195, pag. 522; 214, pag. 126; 218, pag. 54 u. 242. 237) MÜHL, WAGN. Jahresber. 1873, pag. 736; 1874, pag. 828. 238) TELLIER, DINGL. polyt. Journ. 203, pag. 191; 218, pag. 55. 239) MEIDINGER, DINGL. polyt. Journ. 218, pag. 57. 240) DINGL. polyt. Journ. 222, pag. 555; 224, pag. 168. 241) WINDHAUSEN, DINGL. polyt. Journ. 195, pag. 115; 199, pag. 38; 207, pag. 509; 224, pag. 174. 242) v. OBERMAYER, Wien. Ber. 2, 81, pag. 1102; 85, pag. 147 u. 748.

Silberblech wirkt etwas unter dem Siedepunkte des Quecksilbers, Silberpulver und geglühtes Silber bei 150° (DULONG und THÉNARD), Silberpapierasche bei 120—150° (DELARIVE und MARCET).

Kupfer, Nickel, Kobalt führen, an der Luft in Berührung mit Wasserstoff, bei einer Temperatur von 264° keine Verbrennung des letzteren herbei; sie oxydiren sich, kommen bei noch höherer Hitze ins Glühen und leiten dann durch Sauerstoffabgabe und Wiederaufnahme eine Verbrennung ein. — Durch Wasserstoff reducirtes Eisenoxyd entzündet ersteren bei der Reductionstemperatur. — Blei ist gar nicht, Kupfer, Eisendrehspähne, Zinkfolie, Holzkohle erst beim Siedepunkt des Quecksilbers wirksam (HENRY). — Ein Gemenge von Eisen- und Kupferoxyd, durch Fällung erhalten, wird und hält sich, wenn es in Wasserstoff erwärmt wird, glühend, ähnlich wie Platinschwamm (17).

Quecksilber ist selbst bei Siedehitze unwirksam (DULONG und THÉNARD).

Kohle, Bimstein, Porcellan, Glas wirken noch unterhalb 350°, letzteres, wenn es in eckigen Stücken angewandt wird, doppelt so kräftig, wie bei abgerundeter Oberfläche (18).

Die eben beschriebene Wirkung der Metalle wird beeinträchtigt bezw. ganz zerstört, wenn das Knallgas andere Gase beigemengt enthält. Geringen oder gar keinen Einfluss haben Wasserstoff, Sauerstoff, Stickoxydul, Luft (TURNER, HENRY). Nach TURNER und FARADAY ist auch Kohlensäure nicht hinderlich, nach HENRY bleibt die Verbrennung aus, wenn auf 1 Thl. Knallgas 3 Thle. CO_2 kommen. Sumpfgas ist ohne Einfluss, wenn es zu $\frac{1}{5}$ dem Knallgase beigemischt ist; es verbrennt in diesem Falle auch nicht mit (HENRY). Chlorwasserstoff ist nur in sehr grosser Menge hemmend (HENRY, TURNER). Die Wirkung des Platinschwamms bleibt in der Kälte aus, wenn das Knallgas $\frac{1}{10}$ Ammoniak enthält, in der Wärme ist bei diesem Verhältniss der Platinschwamm wirksam (TURNER). Nach HENRY beeinträchtigt ein Gemisch von 10 Vol. NH_3 und 1 Vol. Knallgas die Zündkraft des Metallschwamms nicht. Kohlenoxyd, auch in geringer Menge, verlangsamt die Verbrennung, indem es sich den Sauerstoff aneignet, bei gleichen Volumen Knallgas und Kohlenoxyd $\frac{5}{6}$ des Sauerstoffs, bei gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff 8 bis 10 mal so viel als Wasserstoff (FARADAY, HENRY, TURNER). Die kleinsten Mengen von schwefliger Säure (TURNER), Schwefelwasserstoff (FARADAY, TURNER), Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff (FARADAY) verhindern die Wirkung der Metalle. Dasselbe findet statt, wenn nach HENRY $1\frac{1}{2}$ mal so viel, nach GRAHAM (20), wenn $\frac{1}{43}$ des Knallgases an unreinem Aethylen vorhanden ist; wird letzteres aber mit Kali gewaschen, so bleibt es indifferent; es nimmt nicht an der Verbrennung Theil. Platinschwamm verbrennt Knallgas noch, wenn ihm 1 Vol. Aethylen beigemengt, Platinmoor, wenn 20 Vol. Aethylen vorhanden ist, ohne dass sich merkliche Mengen von Kohlensäure bilden (HENRY). — Aether, Steinöl und andere flüchtige Oele vermindern die Zündkraft des Platins nicht (GRAHAM).

Wasserstoff allein mit anderen Gasen gemengt wirkt je nach den Mischungsverhältnissen und der Natur der Beimengungen verschieden auf Platin. 1 Vol. Wasserstoff und 6 Vol. Kohlensäure, ein Gemisch, das selbst nicht entzündbar ist, bringt Platinschwamm zum Glühen; ebenso ein Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff oder Wasserstoff, dem Aether oder Aethylendampf beigemengt ist. Diese Wirkung bleibt aber bei Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Aethylen aus, wenn die Gase im Verhältniss 3 Vol. H : 1 Vol. CO bezw. C_2H_4 gemischt sind. FARADAY (21) machte die Erfahrung, dass Wasserstoff, den er aus Wasser durch

glühendes Eisen erhalten hatte, nach 7 tägigem Stehen über Wasser, wobei er vollkommen geruchlos geworden war, weder von Platinschwamm noch von präparirtem Eisenblech angegriffen wurde, selbst dann nicht, wenn noch zu 1 Vol. dieses Gases 3 Vol. gewöhnlicher Wasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff hinzugelassen wurden. — Nach BAUDRIMONT (22) dagegen wird Platinschwamm durch Wasserstoff, welcher aus Wasser und Eisen dargestellt ist, glühend.

Die bis jetzt besprochenen Eigenschaften des Platins und der anderen Metalle, Wasserstoft und Sauerstoff zur Verbrennung zu bringen, sind noch nicht genügend aufgeklärt, obwohl dies in verschiedener Weise versucht wurde. DELARIVE dachte sich den Vorgang folgendermaassen (23):

Der Sauerstoff für sich oder in der Luft bildet an der Oberfläche des Platins auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine dünne Oxydschicht, die durch Wasserstoff unter Wasserbildung reducirt wird. Bei gleichzeitiger Einwirkung beider Gase wechseln Oxydation und Reduction continuirlich mit einander ab. Das Platin wirkt also gleichsam als Sauerstoffüberträger; die bei dieser Arbeit eintretende Temperaturerhöhung benutzt es für sich und kommt schliesslich ins Glühen. — Danach muss bei grösserer Oberfläche das Platin besser wirken als bei kleinerer, was auch die Versuche mit Platinmoor, Platinschwamm und Platinblech ergeben haben. GRAHAM ist dagegen der Ansicht, dass nicht der vom Platin aufgenommene Sauerstoff, sondern gerade der occludirte Wasserstoff es ist, welcher die schon beschriebenen Erscheinungen hervorbringt. Denn durch die Occlusion werde er dichter und reaktiver, seine Affinität zu Sauerstoff werde gesteigert. Demgegenüber betont RITTER (24), dass dann Palladium, dessen Occlusionsvermögen ganz bedeutend grösser ist, als das des Platins, noch viel stärker wirken müsste, was aber nicht der Fall sei; im Gegentheil verhalte sich das Palladium schwächer oxydirend. — Nach FARADAY verdichtet das Platin beide Gase auf seiner Oberfläche; in Folge der dadurch erhöhten Reactionsfähigkeit verbänden sie sich und brächten durch die dabei auftretende Wärme das Metall zum Glühen. — FUSINIARI (25) nimmt an, dass der Wasserstoff in dichtem Zustande das Platin als Hülle umgebe. DULONG und THÉNARD weisen auf das vielleicht gesetzmässige Verhalten der Metalle gegenüber Gasen hin: Platin vermag die Verbindung von H und O sehr leicht herbeizuführen, Ammoniakgas zu zersetzen aber fast gar nicht, selbst nicht in glühendem Zustande. Mit dem Eisen verhalte er sich gerade umgekehrt. DÖBEREINER und SCHWEIGGER erklären die Erscheinung mit Zuhilfenahme der Elektricität.

Unter Druck findet eine freiwillige Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nur dann statt, wenn das Knallgas möglichst rasch zusammengepresst wird (26). Allmähliche Drucksteigerung, selbst bis auf 150 Atm., lässt das Gasgemenge unverändert (27, 28). WARREN (29), der in kleinen, geschlossenen Glasgefässen Knallgas entwickelte, beobachtete, dass stets nach kurzer Zeit heftige Explosion eintritt. Der Druck betrug dabei ca. 180 Atm. — Die Entzündung des Wasserstoffs im Sauerstoff unter Druck ist wohl nur eine Folge der durch den Druck hervorgebrachten Temperaturerhöhung.

Auch Wasser soll, wenn es längere Zeit mit Knallgas in Berührung gelassen wird, letzteres in Wasser verwandeln (30), eine Beobachtung, die von anderer Seite bestritten wird (31).

MALLARD und LE CHATELIER (32) haben die Entflammungstemperatur für Wasserstoff im Gemisch mit anderen Gasen gemessen. Nach ihnen liegt die Entflammungstemperatur von:

0·85 L. H + 0·15 L. O	zwischen	560	und	570°
0·70 „ H + 0·30 „ O	„	552	„	569°
0·33 „ H + 0·66 „ O	„	530	„	532°
0·30 „ H + 0·70 „ Luft oder 0·30 „ H + 0·147 „ O + 0·553 L. N	„	552	„	553°
0·70 „ H + 0·30 „ Luft oder 0·70 „ H + 0·063 „ O + 0·237 L. N	„	530	„	570°
0·35 „ H + 0·15 „ O + 0·50 „ CO_2	„	562	„	592°
0·49 „ H + 0·21 „ O + 0·30 „ CO_2	„	560	„	595°.

Die langsame Verbrennung kann sich nach denselben Autoren schon bei Temperaturen vollziehen, welche viel niedriger liegen, als diejenige der lebhaften Verbrennung. Durch schrittweises Erhitzen der obigen Mischungen beginnt die langsame Verbrennung weit unter der Entflammungstemperatur (32). Nach MITSCHERLICH (33) ist der Entzündungspunkt des Wasserstoffs mit Sauerstoff in beliebigen Mengen unabhängig von der Bereitungsweise, wenn die Gase nur rein sind, unabhängig von Luftwirkungen oder langen Wärmewirkungen unter dem Verbrennungspunkt, unabhängig von der Bewegung der Gasarten. Nach BUNSEN pflanzt sich die Entzündung von Knallgas mit einer Geschwindigkeit von 34 Metern in der Secunde fort. Die höchste erreichbare Temperatur bei der Explosion beträgt nach ihm 2844°, bei welcher aber nur 33·7 % des Knallgases zur Verbrennung kommen, da 66·3 % des Wassers bei dieser Temperatur dissociirt sind. Ist letztere soweit gesunken, dass der H_2O-Dampf ohne Dissociation bestehen kann, dann erst ist vollständige Verbrennung eingetreten.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion haben auch BERTHELOT und VIEILLE (34) gemessen. Sie bedienten sich dazu eines Cylinders, welcher 15 Meter Umdrehung pro Secunde machte und auf welcher einregistrirt werden konnte:

1. Der elektrische Funke für den Anfang der Entflammung, welcher diese bewirkte.

2. Der Zeitpunkt der Verschiebung einer sehr leichten Kolbenstange, welche sich an einem Ende einer Röhre aus Kautschuk befand, in welcher sie sich frei bewegte.

Mit dem Apparat gelang es einen Zeitraum von einer $\frac{1}{10000}$ Secunde zu messen. Derart wurde für Knallgas beobachtet:

Entfernung des Entflammungspunktes von der Kolbenstange	Beobachtete Zeit in Secunden	Mittlere Schnelligkeit vom Anfang	Mittlere Schnelligkeit während jedes Intervalles
m		m	m
0·020	0·000275	72·72	72·7
0·050	342	146·2	448·0
0·500	541	924·4	2261
5·250	2108	2491·0	3031
20·190	7620	2649·0	2710
40·430	15100	2679·0	2706.

Die Schnelligkeit der Explosion nimmt also anfangs rasch zu bis zu 0·5 Centim. Entfernung, wonach sie pro Secunde ziemlich constant bleibt. — Nach einer späteren Untersuchung derselben Autoren beträgt die Geschwindigkeit der Knallgasexplosionswelle 2810 Meter pro Secunde (35). Die Grenze der Detonation liegt bei dem Verhältniss 0·217 H : 0·783 Luft, jedoch findet auch darüber hinaus eine wenn auch schwache Verbrennung statt.

Der Druck. Je nach dem Verhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff gemengt zur Explosion gebracht werden, ist der Druck, der sich dabe äussert, ein verschiedener. Er bewegt sich zwischen 6·78 und 9·8 Atm., wie aus folgender Zusammenstellung ersichlich ist.

Mischung von	Explosionsdruck	Mischung von	Explosionsdruck
$H_2 + 0$	9·8 Atm.	$4H_2 + O$	7·06 Atm.
$2H_2 + 0$	8·28 „	$H_2 + 3O$	0·69 „
$3H_2 + 0$	8·02 „	$H_2 + 7O$	6·78 „

Aus diesem Druck ergiebt sich die Verbrennungstemperatur sowie die specifische Wärme und zwar t = 2406 bis 2742°, specifische Wärme = 15·69 bis 24·40 (36).

Oettingen und Gernet (37) haben das Spiegelbild der mit Cu_2Cl_2 gefärbten Explosionsflamme, welches sie mittelst eines rotirenden Spiegels erzeugten, photographirt und dabei eine Hauptwelle, mehr oder weniger parallel verlaufende Nebenwellen und geknickte, polygonale Wellen von geringer Schwingungsweite erkannt. Die Explosionsgeschwindigkeit beträgt nach ihnen 2800 Meter pro Secunde, die Explosionsdauer 0·001 Secunden.

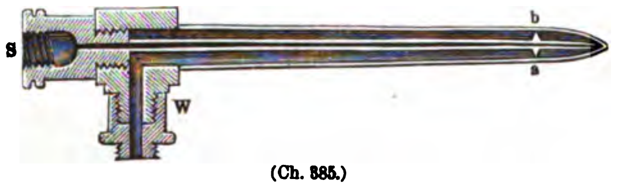
Ueber die Verbrennungswärme des Wasserstoffs, bezw. die Bildungswärme des Wassers liegen eine Reihe von untereinander nicht übereinstimmenden Angaben vor. Die älteren, wohl weniger sicheren Bestimmungen ergaben folgende Werthe: 69486 cal. [Dulong (37),] 69584 cal. (Hess), 69332 cal. [Grassi (37)], 68433 cal. [Andrews (37)], 68924 cal. [Favre und Silbermann (38)]. Diese Angaben beziehen sich auf constanten Druck. Bei constantem Volum ist die Bildungswärme 67616 cal. (Andrews). Bei neueren Messungen fand Berthelot die Verbrennungswärme für H_2 zu 69000 cal. (39), Than (40) für H_1 bei constantem Volum zu 419·274 Eiscalorien, wobei unter Eiscalorie diejenige Wärmemenge zu verstehen ist, welche erforderlich ist, um 1 Gewichtstheil Eis bei 0° unter 1 Atm. Druck zu schmelzen. Thomson (41) ermittelte die Werthe 68357 cal. für 18 Grm., 68376 cal. für das Molekül H_2O, wenn O = 16 und H = 1·005 angenommen wird. Für O = 15·96 und H = 1 ist die Bildungswärme 68207 cal Unter constantem Druck bei 18° ist die Verbrennungswärme des Wasserstoffs auf 0° reducirt, 68340 cal., auf die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° bezogen 68252 cal. (42). — Die Bildungswärme des Wassers bei constantem Druck und Temperaturen zwischen 0° und 100° beträgt 68496 — 7·7 t, wenn dasselbe tropfbar flüssig, oberhalb 100° 58069 + 1·65 (t — 100), wenn es als Dampf auftritt, bezogen auf H_2O = 18 und die specifische Wärme des Wassers bei 18° (43).

Das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs ist Wasser. Während dieselbe bei der Knallgasexplosion unter lebhafter Feuererscheinung vor sich geht, verbrennt H, an der Luft entzündet, mit ruhiger, schwach leuchtender, bläulicher Flamme (*lumen philosophicum*). Hält man über diese ein beiderseits offenes oder an dem der Flamme entgegengesetzten Ende geschlossenes Glasgefäss, am besten ein Glasrohr, so wird je nach der Länge des letzteren ein verschieden hoher, anhaltender Ton vernehmbar. (Chemische Harmonika). Diese zuerst von Deluc und Mussin-Puschkin gemachte, dann auch von anderen Forschern (44, 45, 46, 47, 48, 49) bestätigte und an anderen brennbaren Gasen, wie z. B. Kohlenoxyd, Leuchtgas, Sumpfgas, Alkohol- und Aetherdampf wahrgenommene Beobachtung erklärte Faraday (44) dahin, dass in dem Glasgefässe ein stärkerer Luftstrom erzeugt wird, welcher kleinere Mengen Luft mit dem Wasser-

stoff zu Knallgas vereinige, welch' letzteres kleine, sich schnell und regelmässig folgende Explosionen erzeugt.

Unter einem Druck von 10 Atm. wird die Wasserstoffflamme leuchtend (50). Verschiedene Färbungen der Wasserstoffflamme hat SANTINI (51) wahrgenommen, wenn dieselbe aus einem Platinröhrchen brannte, das in eine weitere offene Röhre eingeschoben war. VOGEL (52) empfiehlt die Wasserstoffflamme anstatt der Gasflamme für spectroskopische Untersuchungen. LEEDS (53) constatirte vermittelst eines eigenen Apparates, dass bei Verbrennung von Wasserstoff an der Luft neben Wasser auch salpetrige Säure resp. Ammoniumnitrit sowie Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden. Das Auftreten von Ozon ist zweifelhaft.

Die bei der Verbrennung des Knallgases auftretende hohe Temperatur gelangt in vielfacher Weise zur Verwerthung, hauptsächlich zum Schmelzen von Metallen wie Platin. Es dient dazu das Knallgasgeblase (Litteratur siehe GMELIN-KRAUT 1872, I, 2, pag. 48).

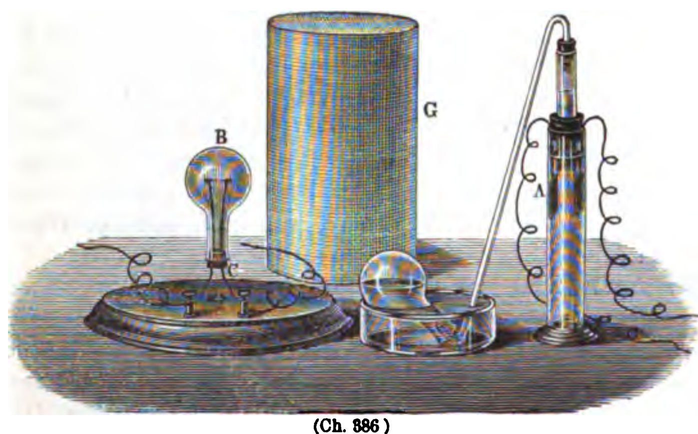


(Ch. 385.)

An einen mit Sauerstoff gefüllten Gasometer wird die Röhre (Fig. 385) bei *S* angeschraubt. Sie wird bei *W* mit einem Wasserstoffgasometer verbunden, der Wasserstoff angezündet, und in diese Flamme Sauerstoff in richtigem Verhältniss, was man daran erkennt, dass die Flamme ohne Geräusch brennt, zuströmen gelassen. Die beiden kleinen Ansätze *a* und *b* dienen dazu, die innere Röhre genau im Centrum der äusseren zu halten.

Feste Körper, in die Knallgasflamme gebracht, werden zur Weissgluth erhitzt (DRUMMOND'sches Kalklicht). Auch unter Wasser brennt Knallgas in Gestalt einer Kugel fort (SKIDMORE).

Zur Demonstration der Explosionskraft von Knallgas dient der Apparat (Fig. 386).



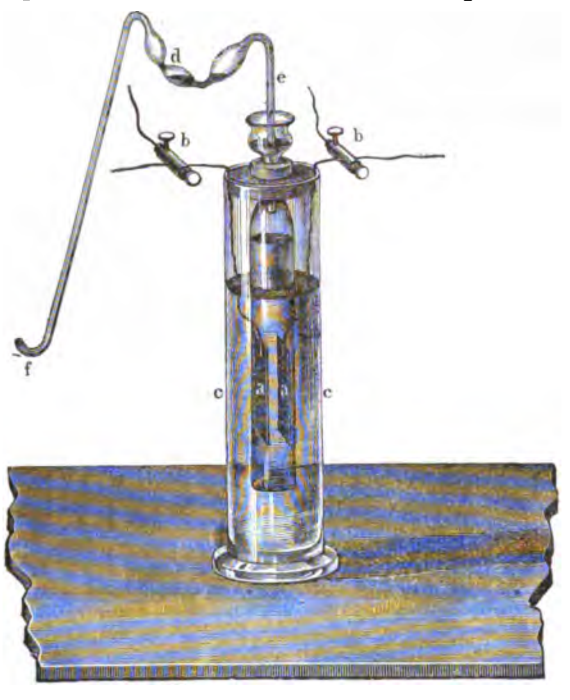
(Ch. 386)

B ist eine dünnwandige Glaskugel von 70—100 Cbcm. Inhalt. Sie wird mit Knallgas gefüllt und durch den Kork *C* verschlossen. Durch letzteren gehen 2 Kupferdrähte in das Knallgas, deren obere Enden durch einen Platindraht verbunden sind. Nachdem man die Drahtnetzglocke *G* über die Kugel gedeckt hat, bringt man das Knallgas durch den elektrischen Strom zur Explosion, durch welche die Glaskugel zu Staub zerschmettert wird.

Zur Knallgasdarstellung auf elektrolytischem Wege dient der Apparat Fig. 387, der ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Der Apparat Fig. 388, von KÖHLER construirt, demonstrirt die Bildung von Wasser bei der Verbrennung von Wasserstoff.

Aus dem Wasserstoffgasometer *a* geht das Gas durch das Chlorcalciumrohr *b* und wird nach dem Austreten aus demselben angezündet. Das *U*-Rohr *e* dient zur Sammlung des entstandenen Wassers, welch' letzteres durch den Aspirator *f* in ersteres hineingesaugt wird.

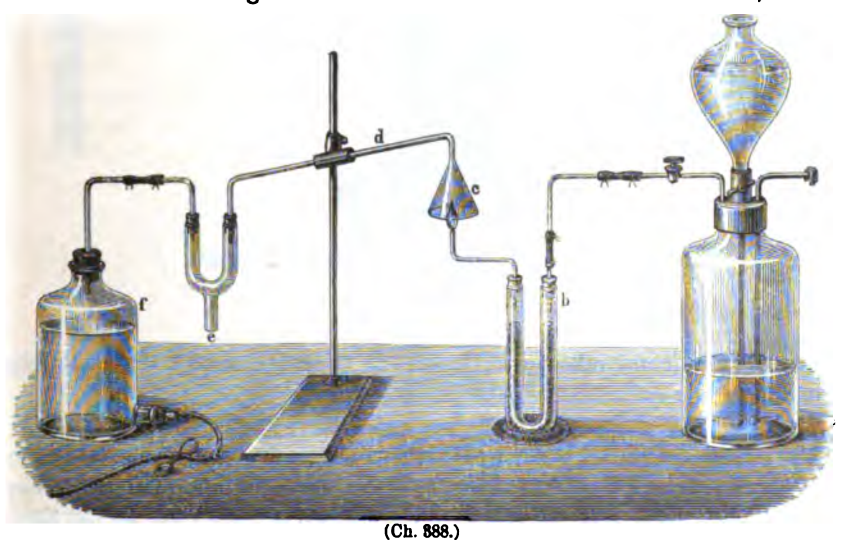


(Ch. 387.)

Von neueren, demselben Zwecke dienenden Apparaten seien der von Müller (54), sowie der von Piccard (55) construirte erwähnt. Auch Rosenfeld (56) hat einen solchen angegeben.

In welcher Weise das Wasser durch die Metalle zersetzt wird, ist sch on ausgeführt

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers stellten zuerst Berzelius und Dulong (57) durch genauere Versuche fest. Sie leiteten reinen, trocknen Wassersoff über glühendes Kupferoxyd. Dasselbe war vorher gewogen worden und ergab nach dem Versuche, wieviel Sauerstoff es abgegeben hatte, um Wasser zu bilden. Da letzteres auch gewogen wurde, konnte das im Wasser bestehende Verhältniss von H : O berechnet werden. So ergab sich als Mittel von 3 Versuchen O = 88·9, H = 111.

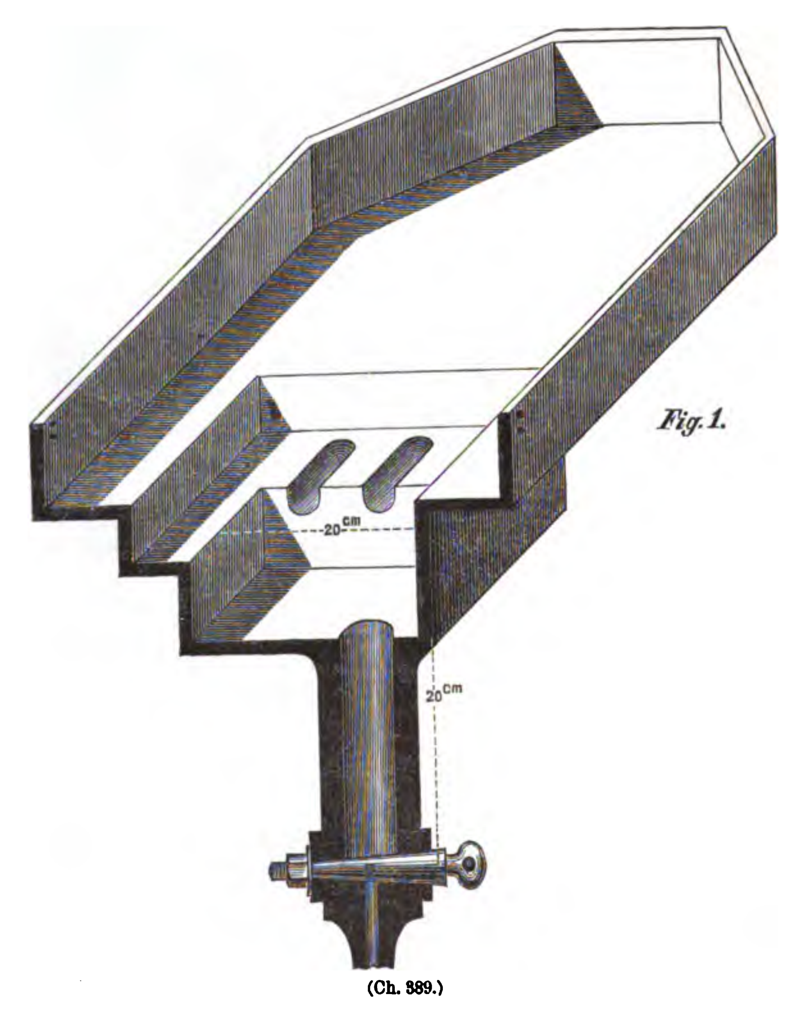


(Ch. 388.)

Dumas (58), der diesen Versuch unter den möglichsten Cautelen wiederholte, — der von ihm benutzte complicirte Apparat ist in allen grösseren Lehrbüchern zu finden — fand in 100 Thln. H_2O 88·864 Thle. O und 11·136 Thle. H, die Wägungen auf den luftleeren Raum umgerechnet. Vergl. Ditmar (59).

ERDMANN und MARSCHAND (60) ermittelten unter Benutzung des DUMAS'schen Verfahrens im Wasser 88·872% O und 11·128% H. Neuere Versuche über die Zusammensetzung des Wassers s. d. Handb., Bd. X, Artikel »Sauerstoff« und (61, 62, 63, 64, 65, 66, 67).

Zur Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung des Wassers dienen die bekannten, von A. W. HOFMANN construirten Apparate (68, 69, 70).

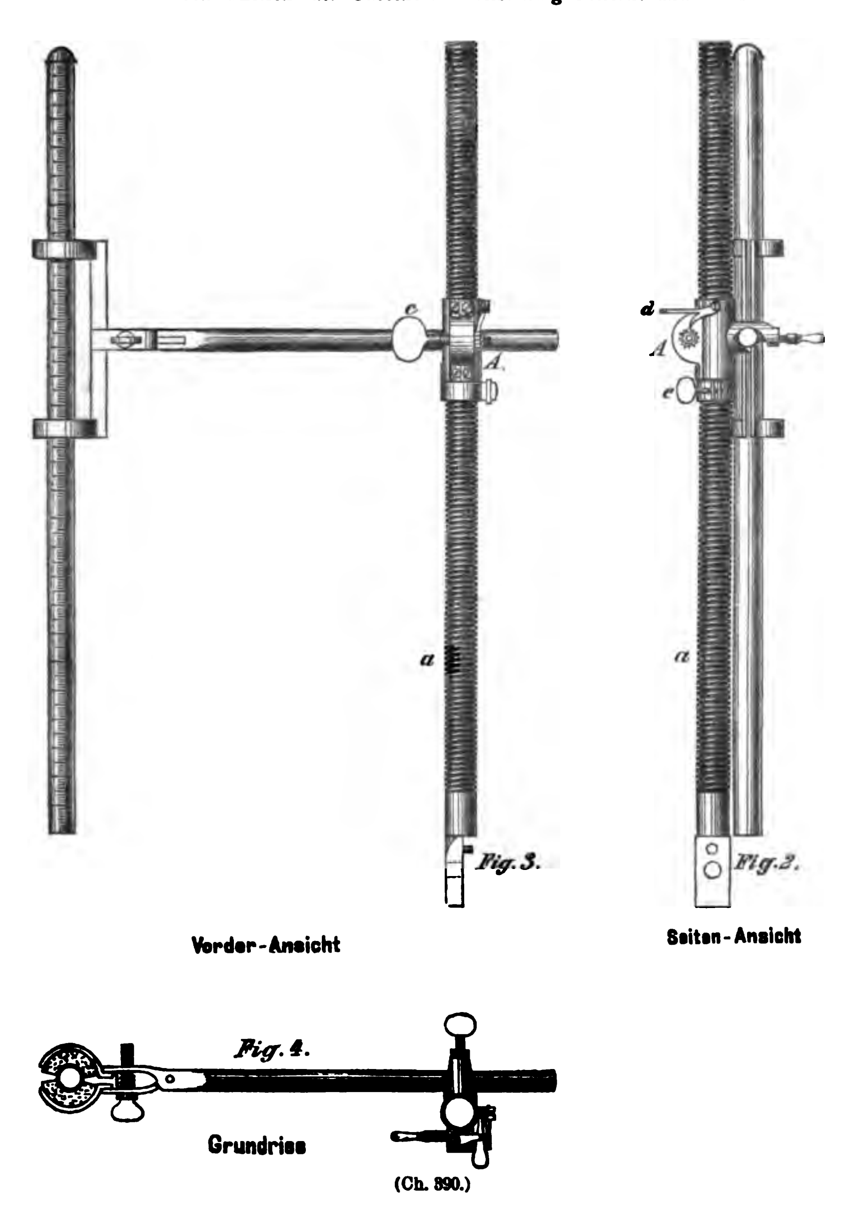


(Ch. 389.)

Um die Gewichtssynthese des Wassers zu zeigen, benutzt LADENBURG folgende Vorrichtung (71):

Auf einer guten Decimalwaage, die für 1 Grm. noch einen deutlichen Ausschlag giebt, werden zwei Glasgasometer, einer mit reinem H, ein anderer mit Wasser gefüllt, tarirt, während die für den Zufluss des Wassers bestimmten oberen Theile in beiden Gasometern leer sind. Der Wasserstoffgasometer wird mit einem Trockenapparate und dieser mit der das Kupferoxyd enthaltenden Röhre verbunden. Andererseits ist das zur Wasserabsorption bestimmte Chlorcalciumrohr mit einem zweiten, eben solchen verbunden, und dieses letztere wird mit dem zweiten Gasometer in luftdichte Verbindung gesetzt. Sind die Röhren mit Kupferoxyd, das erste Chlorcalciumrohr und die Gasometer gewogen, so giesst man Wasser in den oberen Theil des Wasserstoffgasometers und lässt aus diesem Wasserstoff ausströmen, indem man aus dem zweiten

Gasometer Wasser ausfliessen lässt. Sind die Apparate vollständig mit Wasserstoff gefüllt, so wird das Kupferoxyd erhitzt und durch den Wasserstoff reducirt. Nach 10—15 Minuten ist genügend Wasser entstanden. Man lässt nun das Kupferoxyd im Wasserstoffstrome erkalten. Es werden dann die Verbindungen gelöst, die Gase in beiden Gasometern auf atmosphärischen Druck gebracht, was auch vor der ersten Wägung für den Wasserstoff geschehen musste, das Wasser aus den oberen Theilen der Gasometer vollständig entfernt und dann die Gasometer

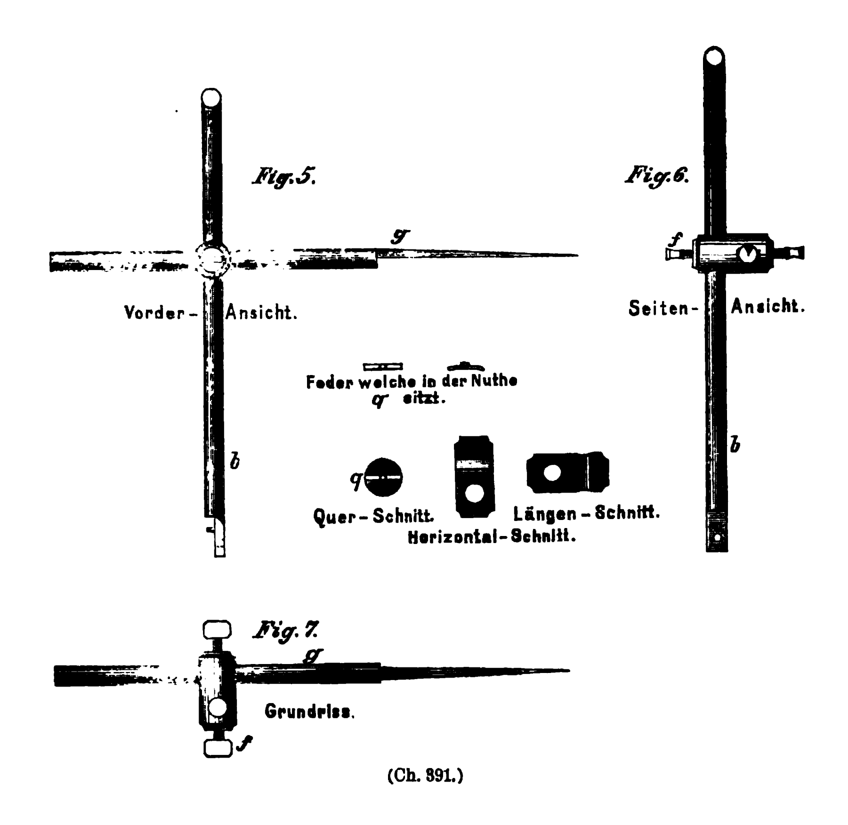


(Ch. 890.)

wieder gewogen. Die Zunahme rührt von einer Wassermenge her, deren Volum gleich dem Volum des verbrauchten Wasserstoffs ist. Wird dieses Volum mit dem spec. Gew. des Wasserstoffs, für die herrschende Temperatur umgerechnet, multiplicirt, so findet man das Gewicht des im gebildeten Wasser enthaltenen Wasserstoffs, während das Gewicht des Sauerstoffs und des Wassers wie gewöhnlich bestimmt werden.

Ein anderer Apparat, der die volumetrische Zusammensetzung des Wassers, sowie auch die nicht elementarer Gase zeigt, überhaupt zur Demonstration von Gasanalysen sehr geeignet ist, rührt von demselben Autor (72) her.

Fig. 389 ist eine Quecksilberwanne, im Durchschnitt gezeichnet. Dieselbe, in den Experimentirtisch eingelassen, endigt in ein Rohr mit Hahn, welches nicht nur zur Entleerung des Quecksilbers, sondern auch zum Einsenken des Eudiometers benutzt wird. An den beiden Seitenwänden der Wanne befinden sich Oeffnungen und Zapfen, an welche die Stative Fig. 390 und 391 angeschraubt werden. Das Stativ *a* besitzt einen Schraubengang und dient zum Halten des



(Ch. 391.)

Eudiometers. Der dazu nötige Halter *A* ist so eingerichtet, dass durch Drehung der Schraube *c* das Eudiometer gesenkt, durch Heben des Hebels *d* gehoben werden kann, während die Schraube *e* dazu dient, den Halter und folglich auch das Eudiometer vollständig fest zu stellen, wie es namentlich während der Explosion nötig ist.

An dem Stativ *b* (Fig. 391) ist ein Halter verschiebbar, der seinerseits zur Befestigung einer in eine Spitze endigenden Stange *g* dient. Diese ist vorn dreikantig und wird so eingeschraubt, dass sich oben eine Ebene befindet. Diese Ebene muss genau horizontal stehen, und kann nur horizontal hin- und hergeschoben werden, wenn die Schraube *f* festgestellt ist.

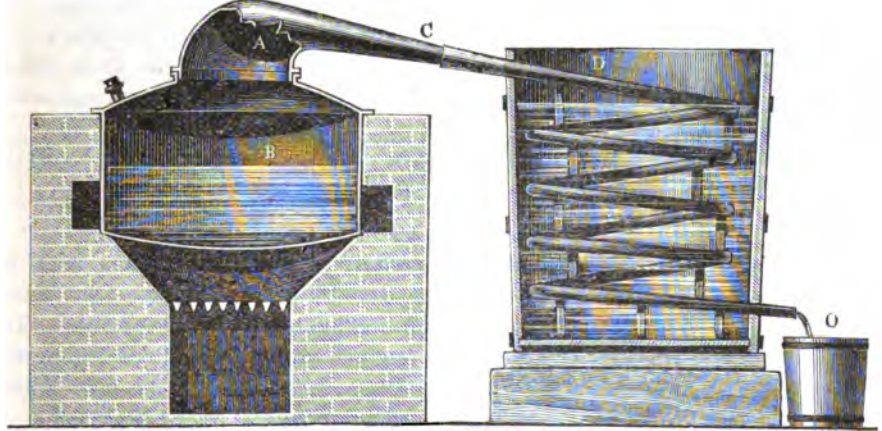
Das Eudiometer ist ein gewöhnlich calibrirtes und mit Platindrähten versehenes Rohr, welches sich von einem BUNSEN'schen Eudiometer nur durch seine geringe Länge unterscheidet. Alle Ablesungen geschehen bei demselben Druck und nahezu derselben Temperatur, so dass keinerlei Rechnungen nöthig sind. Der Druck ist nicht der barometrische, sondern ein kleinerer, und zwar wird das Eudiometer stets so gestellt, dass das Quecksilber innen durch die Horizontalebene der Stange *g* begrenzt wird. Die Temperatur ist die Lufttemperatur des Auditoriums, welche das Gas wenige Minuten nach den Manipulationen ungefähr wieder annimmt.

Chemisch reines Wasser.

Das in der Natur in so grosser Menge vorkommende Wasser ist, wie später ausgeführt werden wird, in Folge seines Löslichkeitsvermögens für Gase, flüssige und feste Körper immer mehr oder weniger verunreinigt. Um daraus chemisch reines Wasser zu gewinnen, destillirt man es aus einem Apparate, wie ihn z. B. Fig. 392 zeigt.

In der kupfernen Blase *B* wird Wasser zum Sieden erhitzt. Die durch den Helm *AC* in den Schlangenkühler gehenden Dämpfe werden in letzterem condensirt. Helm und Kühlrohr sind ebenfalls von Kupfer, öfters verzinnt oder aus reinem Zinn gefertigt.

Die im Laboratorium diesem Zweck dienenden Apparate sind gewöhnlich so eingerichtet, dass der Wasserdampf vor der Condensation zum Speisen von Trockenschränken etc. benutzt werden kann.



(Ch. 392.)

Bei der Destillation muss ein allzu starkes Sieden der Flüssigkeit vermieden werden, um das mechanische Mitreissen von Wasser zu verhindern. Der erste Theil des Destillates, etwa $\frac{1}{5}$ des Wassers, kommt am besten nicht zur Verwendung, da er die Hauptmenge des Ammoniaks, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und flüchtige organische Substanzen enthält. Aber auch der nachher folgende Theil des Destillates enthält noch Ammoniak. Die Austreibung desselben kann durch Zusatz von etwas Kalkmilch zu dem zu destillirenden Wasser befördert und vervollständigt werden. Die Destillation wird am besten unterbrochen, wenn die Blase noch 1 bis 2 Fünftel Wasser enthält. Man vermeidet so, dass die organischen Substanzen oder auch Salze, wie z. B. Chlormagnesium, wenn die Lösungen zu concentrirt werden, sich sersetzen und die Zersetzungsprodukte das Destillat verunreinigen.

Um ein von organischen Substanzen freies Destillat zu erhalten, setzt man dem Wasser vor der Destillation am besten etwas alkalische Kaliumpermanganatlösung hinzu.

Das durch gewöhnliche Destillation gewonnene Wasser genügt zwar den meisten Zwecken, ist aber nicht chemisch rein. Stas (74) stellte chemisch reines Wasser dar, indem er den Wasserdampf über rothglühendes Kupferoxyd leitete und dann in einem Platinkühler verdichtete. Oder er lässt Quellwasser mit 4—5% concentrirter Kaliumpermanganatlösung 24 Stunden stehen, dann setzt er noch etwas alkalische Kaliumpermanganatlösung hinzu und erhitzt in einer gewöhnlichen Destillirblase zum Sieden. Sobald letzteres eingetreten ist, destillirt

man vorsichtiger, um Ueberspritzen zu vermeiden. Nach Aufhören des Schäumens darf die Destillation wieder flotter gehen. Nachdem etwa der 20. Theil des Wassers verdampft ist, erhält man ein fast vollständig chemisch reines Destillat, das man noch einmal unter Anwendung eines mit Gold gelötheten Platinkühlrohres und Zusatz von etwas Kaliumhydrosulfat, um etwa noch vorhandenes Ammoniak unschädlich zu machen, destillirt.

Ammoniakfreies Wasser hat auch THOMSON (75) dargestellt.

KOHLRAUSCH und HEYDWEILER (Zeitschr. für phys. Chem. 14, pag. 317) haben neuerdings durch Destillation im Vacuum nahezu chemisch reines Wasser erhalten. Dasselbe hatte bei 0° die Leitfähigkeit 0·014.

Nach BUNSEN (76) gewinnt man fast vollständig gasfreies Wasser, wenn man destillirtes Wasser in einem mit einem ausgezogenen Halse versehenen Glaskolben kocht und während oder unmittelbar nach dem Kochen zuschmilzt. —

Nach GROVE kann man den Stickstoff aus dem Wasser nie entfernen (77).

Das auf gewöhnliche Weise erhaltene destillirte Wasser greift beim Stehen in Glasgefässen letztere an und nimmt aus der Luft neben anderen namentlich organische Substanzen auf.

Eigenschaften. Das Wasser existirt in drei Aggregatzuständen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unter 0° fest, über 100° gasförmig.

I. Eis.

Wird Wasser unter 0° abgekühlt, so erstarrt es zu Eis. Letzteres zeigt, wie wie viele andere Körper, die Erscheinung der Ueberschmelzung. Das Wasser lässt sich weit unter die Erstarrungstemperatur abkühlen, ohne zu erstarren. Tritt dann durch irgend eine Ursache die Erstarrung ein, so erhöht sich die Temperatur freiwillig auf 0°. FAHRENHEIT beobachtete 1714 zuerst, dass, wenn man Wasser in einer zur Spitze ausgezogenen Glaskugel erhitzte und die Spitze dann zuschmolz, das Wasser selbst bei —10° noch nicht gefror. Wurde aber die Spitze abgebrochen, dann trat sofort Erstarrung ein. SCHRÖTTER (78) bestätigte diese Erscheinung. Nach ihm beginnt das Wasser im luftverdünnten Raum erst bei 12° unter 0° zu gefrieren. SCHRÖDER (79) erhitzte Wasser in einem Glaskolben zum Sieden und verstopfte dann den Hals durch einen Baumwollepfropfen. In diesem Falle blieb das Wasser noch bei —9° flüssig und wurde erst fest, als durch Wegnahme des Pfropfens der Staub der Luft hinzutreten konnte. GAY LUSSAC kühlte Wasser, welches mit einer dünnen Oelschicht bedeckt war, bis auf —12° ab, ohne dass eine Veränderung eintrat. DESPRETZ kühlte Wasser in einem Thermometer bis auf —20° ab, ohne es zum Gefreiren zu bringen. BOUSSINGAULT (80) setzte Wasser, welches ein Wasserrohr vollständig ausfüllte, mehrere Tage lang einer Temperatur von —24° aus. Da das Wasser an der Ausdehnung gehindert war, blieb es in flüssigem Zustande (vergl. auch 81, 82, 83). In Capillaren oder in dünnen Schichten zwischen zwei Glasplatten, also unter Verhältnissen, in denen namentlich die Ausdehnung gehindert wird, bleibt das Wasser ebenfalls unter 0° flüssig. SORBY (84) beobachtete die Bildung von Eis in Capillaren von 0·1 Zoll Durchmesser bei —13°, in solchen von 0·05 Zoll unter —15°.

In eben diesen Fällen bleibt, wie schon erwähnt, der eigentliche Schmelz- bezw. Erstarrungspunkt des Eises derselbe, nämlich 0°, indem bei Eintritt der Erstarrung die Temperatur sich sofort auf 0° erhöht. In Wirklichkeit herabgedrückt wird dieser Schmelzpunkt durch Druckvermehrung. Dies folgerten zuerst J. THOMSON (85) und CLAUSIUS aus der mechanischen Wärmetheorie, W. THOMSON (86) bewies es experimentell für Wasser. Nach der Berechnung

J. THOMSON's (87) musste sich der Gefrierpunkt des Wassers bei einem Druck von n Atm. um 0·0075·n° erniedrigen. W. THOMSON wies experimentell nach, dass bei 8·1 Atm. Druck der Schmelzpunkt um 0·0575° (gegen 0·061° der Berechnung), bei 16·8 Atm. um 0·1287° (gegen 0·126 der Berechnung) niedriger lag. — Nach DEWAR (88) erniedrigt sich der Schmelzpunkt zwischen 25 und 100 Atm. pro Atm. um 0·0072°. MOUSSON (89) giebt an, dass unter 13000 Atm. das Eis bei —18° schmilzt. — Diese Schmelzpunkterniedrigung unter erhöhtem Druck ist wahrscheinlich auch die Ursache der von FARADAY mit Regelation bezeichneten Erscheinung, auf welche TYNDALL die Bewegung und Bildung der Gletscher zurückführt. FARADAY hatte nämlich beobachtet, dass, wenn man zwei Eisstücke unter 0° zusammenpresst, Schmelzung eintritt, und dass nach aufgehobenem Druck die Eisstücke zusammenfrieren.

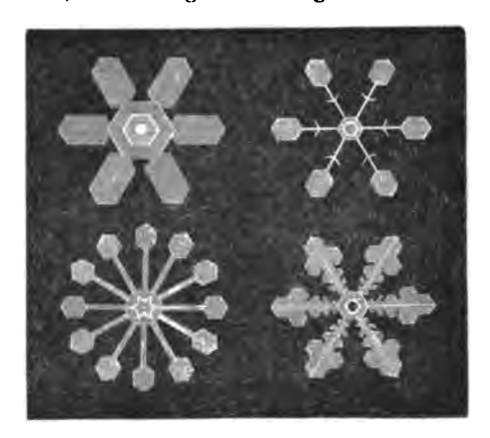


(Ch. 393.)

Demonstrirt wird diese Erscheinung, indem man um einen Eisklumpen eine Eisen- oder Kupferdrahtöse schlingt, die durch ein an ihr befestigtes Gewicht den Klumpen langsam durchschneidet. Oberhalb des Drahtes frieren die Eisstücke sofort wieder zusammen.

Sind im Wasser irgend welche Körper gelöst vorhanden, so erniedrigt sich sein Gefrierpunkt ebenfalls. RAOULT (90) wies nach, dass wenn gleiche Mengen Wasser molekulare Mengen verschiedener Körper gelöst enthalten, die Temperaturerniedrigung in vielen Fällen constant ist.

Das Eis krystallisirt hexagonal (93) und zwar in Rhomboëdern. Nach GEINITZ ist es dimorph, da er auch Schneesterne von tetragonaler Form beobachtet hat. Die in Fig. 393 u. 394 abgebildeten Schneesterne haben zur Grundform die sechsseitige Säule. Die Polkante von R ist 117° 23'. GALLE fand aus der Berechnung optischer Erscheinungen in der Atmosphäre eine Pyramide mit der Mittelkante 59° 21'. — Im Reif zeigt das Eis hexagonale Tafeln, im Tropfeis stalaktische Formen, im Hagel kuglige, halbkugelige und pyramidale Körner und Stücke, im Firn- und Gletschereis Körner von oft sehr unsymmetrischer Gestalt. Aus Polarisationserscheinungen zog BREWSTER den Schluss, dass die Eisdecken der Seen und Flüsse aus stengligen Individuen zusammengesetzt sind, deren Hauptachsen parallel und senkrecht zur Oberfläche der Eisdecke stehen (91). Nach BERTIN (92) steht die Hauptachse der Eiskrystalle senkrecht zur Abkühlungsfläche. Die Härte beträgt 1·15.



(Ch. 394.)

Das Eis hat in dicken Schichten ebenso wie das flüssige Wasser eine blaue Farbe, es leitet die Wärme schlecht, die Elektricität gar nicht, durch Reiben wird es jedoch elektrisch.

Das specifische Gewicht ist 0·950 (ROGER und DUMAS), 0·9268 (95), 0·918 (96), 0·9175 bis 0·9178 (97). — Auf Wasser von + 4° bezogen ist es 0·922 (98), auf solches von 0° 0·91674 (99).

Beim Gefrieren dehnt sich das Wasser nach KOPP (94) nahezu um $\frac{1}{10}$ aus, nach DUFOUR (97) um fast genau $\frac{1}{11}$, nach PLÜCKER u. GEISLER um 0·09195. In Folge dieses Ausdehnungsvermögens vermag es, wenn es Hohlräume vollständig ausfüllt, ohne heraus zu können, diese zu zersprengen (100). — Der lineare Ausdehnungscoëfficient ist nach BRUNNER (101) 0·0000375 (102, 103).

Die Schmelzwärme ist 75 (104), 79·4 (105), 79·1 (106), 79·06 cal. (107).

Das in der Natur vorkommende, sowie das bei 0 bis —1·5° künstlich dargestellte Eis ist durchsichtig. Je tiefer von dieser Grenze die Bildungstemperatur abliegt, um so weisslicher wird es, während die Dichte abnimmt. Nach PICTET (108) liegt der Grund der Undurchsichtigkeit in der Anwesenheit eingeschlossener Luftbläschen von 0.01—0·05 Millim. Durchmesser und der unregelmässigen Anordnung der Eiskrystalle. Man kann den Einschluss dieser Luftbläschen auch bei niedrigster Temperatur verhindern und so ebenfalls ein durchsichtiges Eis erhalten, wenn man einen kräftigen Luftstrom durchleitet, der die Luftbläschen im Momente ihres Entstehens mit fortnimmt (109).

Praktische Verwendung und künstliche Darstellung des Eises (225).

Der so kolossale Verbruch an Eis zu Industriezwecken, wie in Brauereien, Spiritus-Brennereien, Paraffinfabriken, zu sanitären Zwecken etc. hat es, zumal da die Natur nicht immer hinlängliche Mengen davon bietet, wünschenswerth gemacht, dasselbe wie Kälte überhaupt auf künstlichem Wege zu erzeugen.

Da im Wesentlichen zwei Vorgänge bekannt sind, die mit Wärmeabsorption verbunden sind, und zwar Veränderung des Aggregatzustandes und Vergrösserung des Volumens, so kann man auf folgende 3 Arten Kälte erzeugen:

1. Durch Verflüssigen eines festen Körpers mittelst einer Flüssigkeit (Lösen von Salzen) oder eines anderen festen Körpers (Kochsalz mit Schnee): Kältemischungen.

2. Durch Ueberführen eines flüssigen (Aether, Ammoniak) oder eines festen Körpers (Carbonat + Säure) in den gasförmigen Aggregatzustand.

3. Durch Ausdehnung comprimirter Gase.

Kältemischungen.

Die Beobachtung, dass Wasser durch Auflösen von Salpeter sich abkühlt, stammt aus dem Jahre 1550 und ist von dem Arzte BLASIUS VILLAFRANCA gemacht. LATINUS TANCREDUS fand dann 1607, dass die Temperaturerniedrigung noch grösser sei, wenn man statt des Wassers Schnee anwendet. Ueber die Verwendung einer Mischung von Eis mit Kochsalz, Salmiak oder Salpetersäure als Abkühlungsmittel berichtet LEONHARDI (1791). Die Mischung von Schnee mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure diente im 18. Jahrhundert zum Gefrierenlassen von Quecksilber, wozu sich BRUGNATELLI auch eines Gemenges von Schnee und Alkohol oder Aether bediente.

Das Preisausschreiben der Société d'Encouragement in Paris für die Entdeckung eines Herstellungs- und Aufbewahrungsverfahrens für Eis (1824) zeitigte eine Reihe vortrefflicher Arbeiten auf diesem Gebiete, so die Ausarbeitung eines Verfahrens, aus 5 Kgrm. Glaubersalz und 4 Kgrm. verdünnter H_2SO_4 0·9 Kgrm. Eis herzustellen (DECOURMANCHE, MALEPERT, BOUTIGNY), welches später von FILHOL und FUMET (226) verbessert wurde. Diese Arbeiten konnten aber zu keinem unbestrittenen Resultate kommen, da die theoretische Unterlage noch zu wenig fundirt war. Diesem Uebel halfen die Versuche von RÜDORFF, MEIDINGER, THOMSON, BERTHELOT u. a. ab.

Theorie der Kältemischungen.

Dividirt man die bei der Einwirkung der Bestandtheile einer Kältemischung absorbirte Wärmemenge durch die Wärmecapacität der entstandenen Mischung, d. h. durch das Produkt des Gewichts der letzteren und seiner specifischen Wärme, so erhält man das Maximum der erreichbaren Temperaturerniedrigung dieser Mischung.

Was die Wärmeentwicklung beim Lösen der verschiedenen Körper in Wasser, die specifische Wärme der Salze, die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen etc. betrifft, siehe unter »Wasser als Lösungsmittel«.

Zunächst muss für die einer Kältemischung günstigsten Combinationen bekannt sein, welche Temperaturerniedrigungen beim Lösen gewisser Salze eintreten. Versuche in dieser Beziehung sind namentlich von RUEDORFF angestellt, der folgende Tabelle veröffentlichte (227).

Salze	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt		
			von	bis	um
Alaun, krystallisirt	10	14	+10·8°	+ 9·4°	1·4°
Chlornatrium	35·8	36	12·6	10·1	2·5
Schwefelsaures Kalium	9·9	12	14·7	11·7	3·0
Phosphorsaures Natrium, krystallisirt	9·0	14	10·8	7·1	3·7
Schwefelsaures Ammonium	72·3	75	13·2	6·8	6·4
Schwefelsaures Natrium, krystallisirt,	16·8	20	12·5	5·7	6·8
Schwefelsaures Magnesium, krystallisirt	80	85	11·1	3·1	8·0
Kohlensaures Natrium, krystallisirt	30	40	10·7	1·6	9·1
Salpetersaures Kalium	15·5	16	13·2	3·0	10·2
Chlorkalium	28·6	30	13·2	0·6	12·6
Kohlensaures Ammonium	25	30	15·3	3·2	12·1
Essigsaures Natrium, krystallisirt	80	85	10·7	— 4·7	15·4
Chlorammonium	28·2	30	13·3	5·1	18·4
Salpetersaures Natrium	69	75	13·2	5·3	18·5
Unterschwefligsaures Natrium, kryst.	98	110	10·7	8·0	18·7
Jodkalium	120	140	10·8	11·7	22·5
Chlorcalcium, krystallisirt	200	250	10·8	12·4	23·2
Salpetersaures Ammonium	55	60	13·6	13·6	27·2
Rhodanammonium	105	133	13·2	18·0	31·2
Rhodankalium	130	150	10·8	23·7	34·5

Beim Mischen von 100 Thln. Schnee mit dem Salze, beide von —1°, erhielt er folgende Temperaturen:

Salze	Mit 100 Th. Schnee gemengt	Temperatur der Mischung	Gefrierpunkt der gesättigten Lösung
Schwefelsaures Kalium	10	— 1·90	— 1·9
Kohlensaures Natrium, krystallisirt	20	— 2·0	— 2·0
Salpetersaures Kalium	13	— 2·85	— 2·85
Chlorkalium	30	— 10·9	— 10·85
Chlorammonium	25	— 15·4	— 15·4
Salpetersaures Ammonium	45	— 16·75	— 16·75
Salpetersaures Natrium	50	— 17·75	— 17·75
Chlornatrium	33	— 21·3	— 21·3
Phosphorsaures Natrium	—	—	— 0·45
Schwefelsaures Natrium	—	—	— 1·15

Diese Tabelle beweist, dass man aus einer Mischung von Schnee und Salz genau den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung ermitteln kann. Zu einer Temperatur, die niedriger ist als der letztere, kann die Kältemischung nie führen, denn in Folge von Eisbildung würde sich sofort die Temperatur des Gefrierpunktes einstellen.

Es gelingt, mit kleinen Mengen einer gesättigten Eislösung stundenlang eine völlig constante Temperatur zu erhalten. Wenn man nämlich den Krystallbrei aus Salz und Eis einer gefrorenen, gesättigten Salzlösung entfernt, so bleibt die Temperatur so lange constant, bis derselbe wieder vollständig geschmolzen ist. Durch abwechselndes Einstellen in die Kältemischung und Wiederentfernen erreicht man eine lange anhaltende constante niedere Temperatur.

Je genauer die Gewichtsverhältnisse zwischen Schnee und Salz beobachtet werden, desto grösser wird die erzeugte Kälte. Ist einer der beiden Theile im Ueberschuss, so muss letzterer mit abgekühlt werden, wodurch das Temperaturminimum verkürzt wird; da die Salze eine geringere specifische Wärme haben, als Schnee, so schadet ein Ueberschuss an jenen weniger als ein solcher an letzterem.

Der Gefrierpunkt T einer gesättigten Lösung berechnet sich aus der Formel

$$T = t - \frac{t - bP}{t - ab},$$

worin bedeuten: T die Anzahl der Gramme Salz, welche 100 Grm. Wasser von t° lösen, a die Löslichkeits-Eoëfficienten, b die Gefrierpunks-Erniedrigungs-Coëfficienten.

Die Erstarrungstemperatur bei Salzgemischen stimmt oft nicht völlig mit der Temperatur überein, welche die Salze als Kältemischung geben. Man erhält Temperaturen, die fast gleich, niedriger oder höher sind als die des am meisten abkühlenden Bestandtheiles, wie folgende Tabelle von HANAMANN und GUTHRIE (228) zeigt.

Salze		Erstarrungstemperatur			Temperatur d. Eismischung
		einzeln		gemischt	
(a)	(b)	(a)	(b)	(a + b)	(a + b)
KNO_3	+ $NaNO_3$ . .	− 2·6	− 17·5	− 17	− 16·8
KCl	+ NaCl . . .	− 11·4	− 22	− 21	− 21·8
KCl	+ NH_4Cl . .	− 14·4	− 15	− 17	− 18
$Ba(NO_3)_2$	+ $Sr(NO_3)_2$.	− 0·8	− 6	− 4·3	− 5·8
$BaCl_2$	+ $SrCl_2$ . .	− 8	− 17	− 18	− 16·6
$(NH_4)_2SO_4$	+ Na_2SO_4 . .	− 17	− 0·7	− 7	− 16
$2KNO_3$	+ Na_2SO_4 . .	− 2·6	− 0·7	− 5	
$2NaNO_3$	+ 2NaCl . .	− 17·5	− 1·2	− 5	
K_2SO_4	+ 2NaCl . .	− 1·2	− 22	− 12·5	

Die bis jetzt angeführten Resultate gestatten die richtige Beurtheilung einer Kältemischung nur bis zu einem gewissen Grade. Erst die völlige Kenntniss der Vorgänge beim Vermischen von Schnee mit Schwefelsäure (PFAUNDLER) oder mit salpetersaurem Ammon (TOLLINGER) giebt ein erschöpfendes, vollständiges Bild.

Beim Mischen von 150 Kgrm. einer 65·3proc. Schwefelsäure von 0° mit Schnee erhielt PFAUNDLER folgende Resultate:

Schnee	Temperatur t der entstandenen Mischung	Endtemperatur t, wenn aller Schnee gelöst ist	Abkühlungswerthe der Mischung
189 Kgrm.	— 36°	— 30·2°	2500 Cal.
378 „	— 30°	— 12·4°	20000 „
720 „	— 24°	— 5·5°	46000 „
1962 „	— 26°	— 2·1°	145000 „

Mischt man 1 Mol. (116 Kgrm.) krystallisirtes Schwefelsäurehydrat, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, mit 17 Mol. (306 Kgrm.) Schnee bei 0°, so erhält man

Schmelzwärme des $H_2SO_4 \cdot H_2O$ =	— 3680 Cal.
„ von $17 H_2O = 17 \times 1440$ =	— 24800 „
Verbindungswärme beider	+ 9800 „
Wärmebindung	18360 Cal.

Dividirt man letztere durch die Wärmecapacität der Mischung, so erhält man $\frac{-18360}{422 \times 0{\cdot}813} = -53{\cdot}6$, welch letzterer Werth die Temperaturabnahme vorstellt.

Kühlt man die Bestandtheile vor der Mischung ab, so vermehrt sich nach BERTHELOT (229) die Temperaturabnahme und zwar für jeden Grad unter 0° um ungefähr 0·09°.

Ueber die Arbeit von TOLLINGER siehe (230, 231, 232).

Anwendung der Kältemischungen.

Die Kältemischungen sind für den Grossbetrieb zur Erzeugung grösserer Mengen Eis vollständig unverwendbar, da die Kosten zu gross sind. Beifolgende Tabelle pag. 52 giebt über die Verhältnisse nähere Auskunft. Die letzte Colonne zeigt die Kosten für 120 Cal., d. h. also für die Kälte, die zur Production von 1 Kgrm. Eis nothwendig sind.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass man mit Ausnahme der Salzeismischung mit den angegebenen Mengen im Sommer kaum $\frac{1}{2}$ Kgrm. Eis erhalten kann. Die Mischungen 10 bis 14 fallen für diesen Zweck ganz aus. Die Mischungen 6 und 7 kommen in ihrer Wirkung der Mischung 16 gleich. Die Salze aus 15 und 16 lassen sich durch Abdampfen nicht wiedergewinnen, da sie sich zersetzen.

Die Mischung von Kochsalz mit Eis ist die am meisten zu verwerthende.

Um noch tiefere Temperaturen zu erzeugen, bedient man sich der Mischung von Schnee und verdünnter Säure. 250 Grm. trockener Schnee und 250 Grm. verdünnte Salzsäure vom spec. Gew. 1·18, auf 0° abgekühlt, geben in kaum einer Minute eine Temperatur von —37·5° (233). — 1 Kgrm. $HNO_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ von 0° giebt beim Vermischen mit 2 Kgrm. Schnee — 56°. Verdünnte Schwefelsäure wirkt noch besser als verdünnte Salzsäure (s. o.).

Tabelle von Kältemischungen nach MEIDINGER (234).

No.	Mischung	Temperatur-abnahme	Specifische Wärme der Lösung	Spec. Gewicht der Lösung	Gesammtwärmeverlust in Wärmeeinheiten von 1 Kgrm. Misch.	Gesammtwärmeverlust in Wärmeeinheiten von 1 Liter Misch.	Für 120 cal. aufzuwenden: Salz	Für 120 cal. aufzuwenden: Lös.-mittel	Für 120 cal. aufzuwenden: Kosten in Mark
1	1 Thl. Kochsalz, 3 Thle. Eis	81·5°	0·83	1·18	100	120	0·5	1·5	0·34 bis 0·12
2	3 Thle. kryst. Glaubersalz, 2 The. conc. Salzsäure	37	0·74	1·31	55	71	2·7	1·8	1·0 „ 0·6
3	1 Thl. Salmiak, 3 Thle. Wasser . . .	19	0·80	1·07	30	32	2·1	6·3	2·9 „ 2·4
4	1 Thl. salpeters. Ammon, 1 Thl. Wasser	29	0·70	1·22	40	49	3·1	3·1	9·5 „ 8·7
5	1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. Salmiak, 2 Thle. Wasser	25	—	—	—	—	—	—	—
6	2 Thle. Ammoniumnitrat, 1 Thl. Salmiak, 3 Thle. Wasser	30	0·70	1·20	42	50	3	3	7·6 „ 6·8
7	1 Thl. Parisersalz, 1 Thl. Wasser . .	30	0·70	1·20	42	51	3	3	9·6 „ 6·8
8	1 Thl. Parisersalz, 2 Thle. Wasser . .	23	0·80	1·15	35	40	2·4	4·8	7·7 „ 4·7
9	1 Thl. Parisersalz, 3 Thle. Wasser . .	18	0·85	1·10	30	33	2·1	6·3	6·8 „ 4·7
10	1 Thl. salpeters. Kalium, 6 Thle. Wasser	11	0·87	1·10	20	22	1·8	10·8	1·8 „ 1·4
11	1 Thl. salpeters. Natrium, 2 Thle. Wasser	15	0·76	1·26	23	29	3·6	7·2	3·3 „ 1·8
12	1 Thl. Chlorkalium, 3 Thle. Wasser. .	14	0·80	1·17	23	26	2·8	8·4	2·1 „ 1·7
13	1 Thl. kryst. Soda, 2 Thle. Wasser . .	12	0·90	1·13	23	25	3·6	7·2	1·0 „ 0·7
14	1 Thl. kryst. Glaubersalz, 4 Thle. Wasser	11	0·90	1·08	20	21	2·5	10	0·4 „ 0·3
15	3 Thle. Salmiak, 2 Thle. Salpeter, 10 Thle. Wasser	26	0·76	1·15	40	46	2·1	4·2	2·6 „ 2·2
16	3 Thle. Salmiak, 2 Thle. Salpeter, 2 Thle. kryst. Glaubersalz, 9 Thle. Wasser .	32	0·72	1·22	50	61	2·5	2·5	1·8 „ 1·6

Apparate.

Unter den vielen für die Darstellung von Eis durch Kältemischung construirten Apparaten hat namentlich der von MEIDINGER (235) auch für den Chemiker besonderen Werth. Derselbe besteht (Fig. 395) aus einem cylindrischen Hafen *B* mit Doppelwandung, der oben ganz offen ist, einem conischen Blecheinsatz *A* als Friergefäss von etwa halber Weite, oben mit festverbundener Deckplatte, welche auf dem cylindrischen Gefäss ruht und kapselförmig dasselbe fest umschliesst, während die Oeffnung des Einsatzes selbst unverschlossen bleiben kann; endlich aus einem ringförmigen, siebartigen Gefäss *C* als Salzbehälter. — Der Hafen wird bis zur Hälfte mit zerstossenem Eis angefüllt, eine concentrirte Salzlösung daraufgegossen, das mit Salz gefüllte Siebgefäss eingehängt und der Blecheinsatz *A* mit dem zum Gefrieren zu bringenden Inhalt in den Hafen gesenkt, so dass die Kältemischung bis zur Oberfläche des Inhalts reicht. — Das Eis schmilzt in der Kochsalzlösung, wodurch letztere verdünnt wird und durch Aufnahme neuer Salzmengen aus dem Siebe sich auf dem Punkte der Sättigung erhält.



(Ch. 395.)

Kälte durch Verdunstung.

LESLIE war 1810 der erste, der unter Benutzung zweier von ihm beobachteten Thatsachen, dass nämlich Wasser im Vacuum in Folge der Verdunstungskälte

gefrieren könne (CULLEN), sowie dass Schwefelsäure im luftverdünnten Raume Feuchtigkeit anziehe (NAIRNE), künstliches Eis durch Verdunstung darstellte. THÉNARD wandte statt der Schwefelsäure Chlorcalcium an.

VALLANCE versuchte zuerst, diese Erfahrungen in grösserem Maassstabe mittelst eines von ihm construirten Apparates praktisch zu verwerthen. Von da ab wurden auch von anderen, von HARE, PERKINS, SHAW, HARRISON und LAWRENCE, CARRÉE u. a. zu diesem Zwecke Maschinen construirt.

Das Princip aller dieser Maschinen beruht auf den schon oben angeführten Gesetzmässigkeiten. Der Siedepunkt der Flüssigkeiten ist abhängig von dem auf ihnen lastenden Drucke. Je geringer der letztere ist, um so mehr sinkt die Siedetemperatur. Wird keine Erwärmung von aussen zugeführt, so wird die zum Vergasen erforderliche Wärmemenge der Flüssigkeit selbst entzogen; die Temperatur der letzteren sinkt um so tiefer, je geringer der Druck und je niedriger der Siedepunkt der Flüssigkeit ist. Letzteres namentlich wird für die Praxis zu beachten sein, da die Erniedrigung des Druckes in der praktisch möglichen Vollkommenheit der Pumpen, der Absorptionsmittel etc. ihre Grenze findet.

Folgende Tabelle giebt die Siedepunkte, latente Verdampfungswärme, specifische Wärme einiger Flüssigkeiten bei constantem Druck wieder (275).

	Siedepunkt	Latente Wärme	Spec. Wärme der Dämpfe
Wasser	+ 100°	536 cal.	0·4805
Alkohol	+ 78·2°	214 „	—
Schwefelkohlenstoff	+ 46°	83·5 „	0·1569
Aether	+ 35°	90 „	0·4797
Chloräthyl	+ 10°	92 „	—
Schwefligsäureanhydrid	— 10°	94·5 „	0·1544
Methyläther	— 21°	—	—
Ammoniak	— 40°	234 (?) „	0·5084
Kohlensäureanhydrid	— 78°	—	0·2169

Die Theorie ergiebt, wie ersichtlich, eine bedeutend grössere Temperaturerniedrigung durch Verdunstung, als durch Kältemischungen. Die Verdunstungskälte nämlich, erhalten durch Division der latenten Verdampfungswärme durch die specifische Wärme des Dampfes, ist für

Aether $= -90 : 0{\cdot}4797 = -188°$

Schwefelkohlenstoff $= -83{\cdot}5 : 0{\cdot}1569 = -532°$

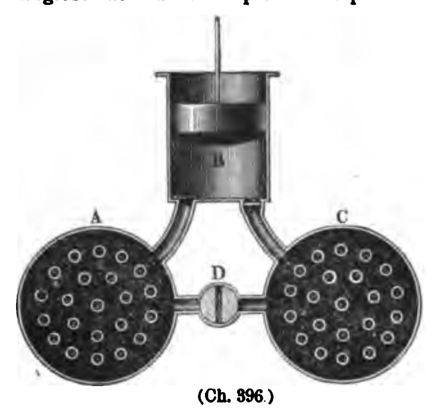
flüssiges Schwefligsäureanhydrid $= -94{\cdot}5 : 0{\cdot}1544 = -612°$.

Praktische Versuche haben diesen Vorzug der Verdunstungskälte auch bewiesen; so beobachtete man beim flüssigen Schwefligsäureanhydrid —76°, beim flüssigen Kohlensäureanhydrid —98°.

Die Tabelle ergiebt ferner, dass nur die 4 letztgenannten Körper unter normalem Druck eine zur Eisbildung erforderliche Verdunstungskälte besitzen; bei den übrigen bedarf es des Vacuums. In beiden Fällen jedoch muss der Kosten wegen auf die Wiedergewinnung der vergasten Körper Rücksicht genommen werden.

Man erreicht beides, Vacuum und Wiedergewinnung der angewandten Körper, durch Absorption der gebildeten Gase mittelst geeigneter Lösungsmittel oder durch Pumpen. Demnach unterscheidet man auch Maschinen mit Absorption oder Compression.

Eine letztere enthält drei Hauptbestandtheile (Fig. 396). 1. Den Verdampfer *A*. In diesem umgiebt der zu verdampfende Körper Röhren, welche mit der zu gefrierenden Flüssigkeit gefüllt sind. — 2. Die Saug- und Druckpumpe *B*, welche die Gase aus *A* nach dem 3. Theil *C*, dem Condensator, treibt, wo sie sich wieder verflüssigen. Der Hahn *D* regulirt den Rückfluss der condensirten Flüssigkeit nach *A*.



(Ch. 396.)

Bei der Anwendung von Wasser wird man natürlich nur das Absorptionsmittel, Schwefelsäure, Chlorcalcium etc. zurückzugewinnen suchen.

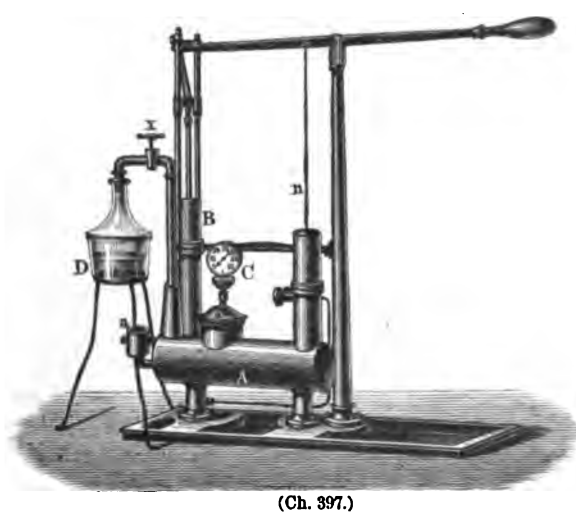
Alkohol und Amyläther haben sich ihrer geringen Tension wegen, Schwefelkohlenstoff wegen der unbedeutenden specifischen Wärme seiner Dämpfe als unbrauchbar erwiesen.

Auch der Aether wird nicht mehr angewendet, namentlich weil sein Dampf eine so geringe Spannung besitzt, dass das Eindringen der Luft in den Refrigerator, wodurch die Wirksamkeit der Maschine beträchtlich herabgemindert wird, nicht zu vermeiden ist. Aethylamin und Chloräthyl werden ebenfalls nicht zur Eisdarstellung benutzt.

Dagegen haben Ammoniak, schweflige Säure, Kohlensäureanhydrid, Methyläther praktische Verwendung gefunden.

Verdunstungseismaschinen.

Eine Eismaschine, welche auf der Verdunstung des Wassers im Vacuum beruht, und noch heute Anwendung findet, zeigt Fig. 397.



(Ch. 397.)

Die Flasche *D* enthält das zu gefrierende Wasser, *A* das Absorptionsmittel für dessen Dämpfe, Schwefelsäure, welche durch einen Draht *n* beim Auspumpen in Bewegung gehalten wird. Sie wird nach *A* durch *a* eingegossen. *B* ist die Luftpumpe. — In 45 Minuten giebt diese Maschine 340 Grm. Eis (Meidinger).

Die Aethereismaschine von Carré siehe dieses Handwörterb. Artikel »Stickstoff«, Bd. XI, pag. 271. Eine ähnliche wurde auch von Siebe (236) und Mühl (237) construirt.

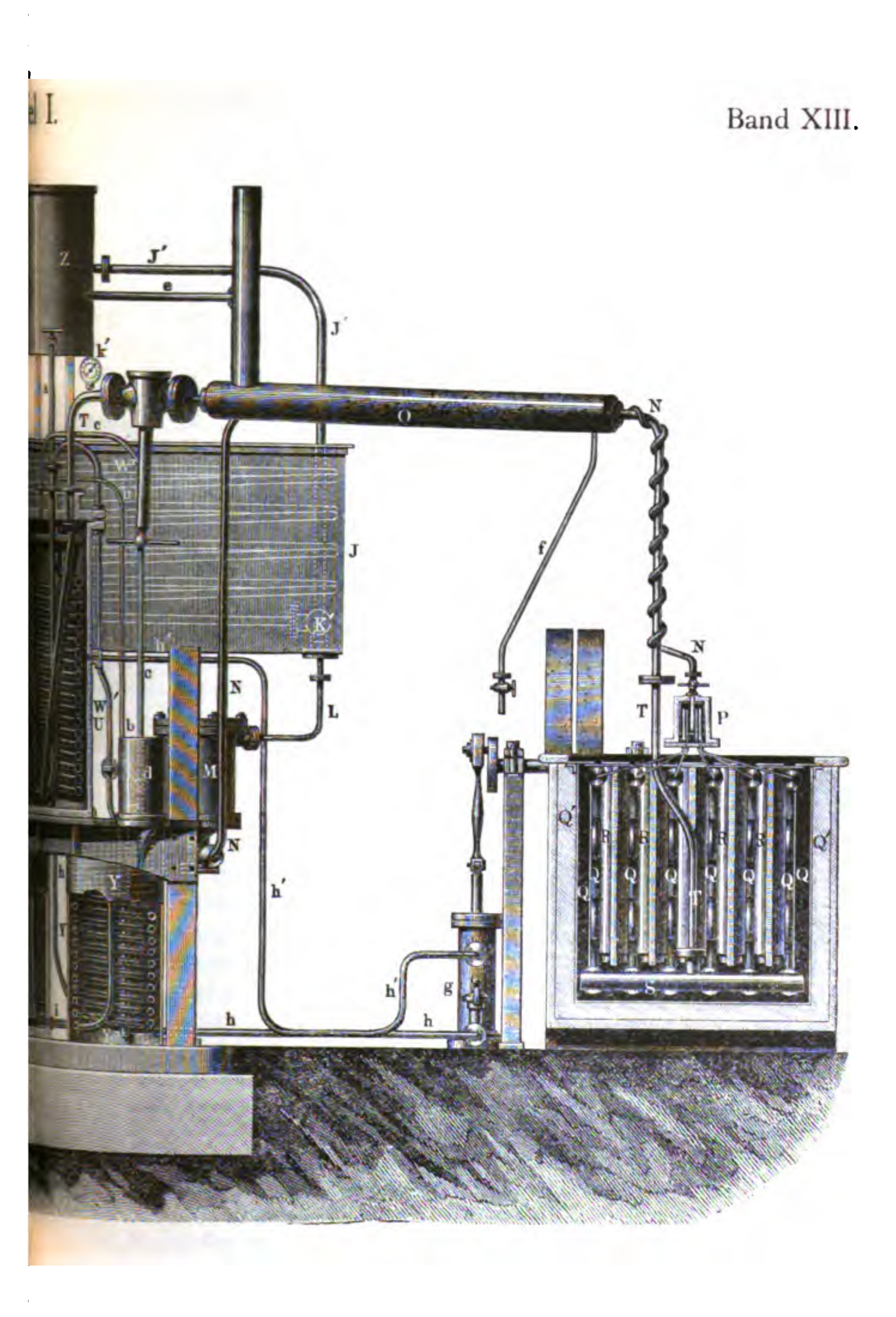
Ueber Methyläthermaschinen s. (238).

Ueber Kohlensäuremaschine s. (239).

Schwefligsäureeismaschine s. (240).

Am bekanntesten und vortheilhaftesten sind immer noch die Ammoniakeismaschinen von F. Carré. Die kleinere, intermittirende, nicht für den Grossbetrieb bestimmte siehe dieses Handwörterbuch, Artikel »Stickstoff« Bd. XI, pag. 271.


Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie.



Z
J′
e
J′
k′
T c
O
N
W
f
J
K′
N
h′
c
N
L
T
P
W′
U
b
M
d
Q′
R
S
R
S
Q′
N
Y
h
Q
Q
Q
Q
Q
Q
Q
Q
T
h′
h′
g
S
h
h
i

Den continuirlichen Apparat, der noch heute im Gebrauch ist, zeigt Tafel I.

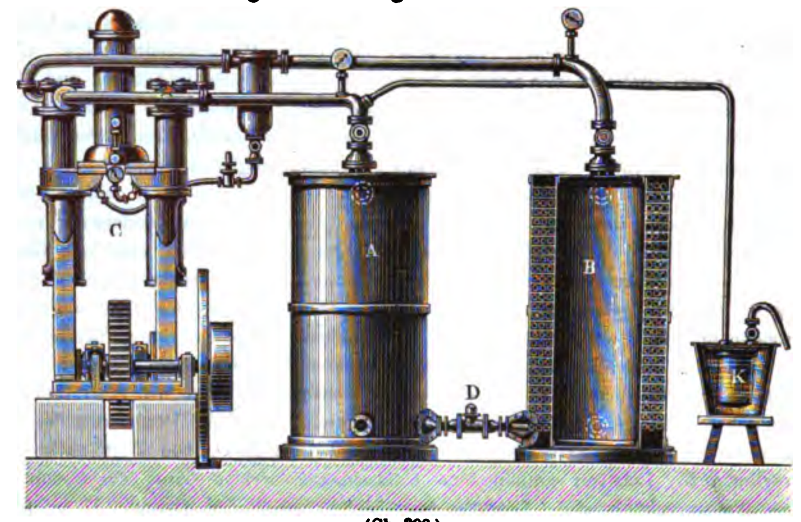
In dem Ofen *B* steht ein mit Ammoniaklösung gefüllter Kessel *A*; *C* ist der Wasserstandszeiger, *D* ein Sicherheitsventil an der Spitze des Rohres *E*, welch' letzteres zur Leitung des aus dem Ventil etwa entweichenden Ammoniaks nach einem Wasserbehälter dient. *G* ist ein Rectifikator, der aus durchlöcherten Schalen besteht, in welchen sich die Dämpfe und die durch das Rückflussrohr *F* eintretende Ammoniaklösung begegnen. Abwechselnd befindet sich in der Mitte der Schalen ein Loch *H*, um die Dämpfe einmal am Rande, das andere Mal in der Mitte aufsteigen zu lassen. — Das Ammoniakgas entweicht, möglichst trocken, durch das Rohr *I* nach dem Condensator *J*, welcher aus Schlangenröhren besteht, die in einem Gefäss mit kaltem Wasser liegen. Letzteres fliesst aus *Z* durch *J* zu. Das im Condensator verflüssigte Ammoniak fliesst durch *L* nach dem Regulator *M*, der alle Flüssigkeit, aber kein Gas durchlässt. Von hier steigt das flüssige Ammoniak durch das Rohr *N*, welches durch die Hülse *O* hindurchgeht, auf und gelangt in den Vertheiler *P*. Dieser lässt es in die Schlangenröhren *Q* treten, welche in dem Eiserzeuger *Q'* stehen. Die Röhren *R* mit dem zu gefrierenden Wasser stehen in parallelen Reihen zwischen den Schlangenröhren auf einem beweglichen Rahmen, der zugleich als Rührwerk dient. Die Schwingen und Gefrierzellen sind von einer Chlorcalciumlösung umgeben, welche die Kälteübertragung vermittelt. Die beim Verdunsten des flüssigen Ammoniaks in *Q* gebildeten Gase gehen durch *S* und *T* nach *O*, von dort nach dem Absorptionscylinder *U*. Letzterer enthält eine Kühlschlange, welche durch aus *Z* durch *a* zufliessendes Wasser gekühlt wird. Letzteres fliesst durch *b* nach dem Cylinder *Y*. — *V* ist eine durchlöcherte Schale, welche die aus dem Kessel kommende, durch das Rohr *W*, das Temperaturwechselgefäss *X* und den Kühlcylinder *Y* geleitete erschöpfte Ammoniaklösung in einen feinen Regen verwandelt. Hierdurch wird das durch das auf den Boden des Absorptionscylinders reichende Rohr *T* zugeführte Ammoniakgas wieder gelöst und die wässrige Ammoniakflüssigkeit in ihrer früheren Stärke wieder hergestellt. Die Dampfpumpe *g* saugt nun durch *h* diese Lösung auf, presst sie durch *i* nach dem Temperaturwechselgefäss und durch *F* nach dem Kessel zurück. Das Temperaturwechselgefäss *X* enthält zwei Schlangen und einen concentrischen inneren Cylinder. Durch die eine Schlange geht von oben nach unten die Flüssigkeit aus dem Kessel, durch die andere von unten nach oben die in dem Absorptionscylinder *U* wiederhergestellte Ammoniaklösung. Von hier durchfliesst die erschöpfte Lösung des Kessels die Kühlschlange des Gefässes *Y*, bevor sie in das Absorptionsgefäss *U* eintritt. [Vergl Fischer (225)]. Verbessert wurde diese Maschine von Kröpff.

In neuerer Zeit hat Linde eine Ammoniakmaschine mit Compression construirt, deren Leistungsfähigkeit die Carré'sche Absorptionsmaschine zu übertreffen scheint.

In Fig. 398 pag. 56 sind *A* und *B* zwei Röhrenapparate gleicher Construction, die sich aus Rohrspiralen zusammensetzen, zwischen deren Gängen schraubenförmig dünne Bleche eingelegt sind, so dass die in den Röhren circulirende Flüssigkeit mit einer ausserhalb der Röhren sich bewegenden Flüssigkeit auf eine bedeutende Erstreckung hin Gegenströmung hat. In dem Röhrenapparat *A*, dem Verdampfer, befindet sich eine entsprechende Menge flüssigen Ammoniaks, dessen Dämpfe von der Zwillingspumpe *C* angesaugt und dann in den Condensator *B* gedrückt werden, wo sie zur Flüssigkeit abgekühlt werden, um dann durch das Regulirventil *D* in den Verdampfer zurückzukehren. Die in dem letzteren erforderliche Verdunstungswärme wird den die Rohrspiralen umgebenden Gasen oder Flüssigkeiten entzogen. Handelt es sich um Kühlung von Luft oder Wasser, so lässt man diese direkt, soll Eis hergestellt werden, eine Salzlösung in den die Röhre umgebenden Zwischenräumen circuliren. Zum Füllen und Nachfüllen des Apparates mit Ammoniak dient der Destillationskessel *K*, in welchen eine bei atmosphärischer Spannung gesättigte NH_3-Lösung gebracht und durch Evacuirung vermittelst der Pumpe *C* und Erwärmen abgedampft wird.

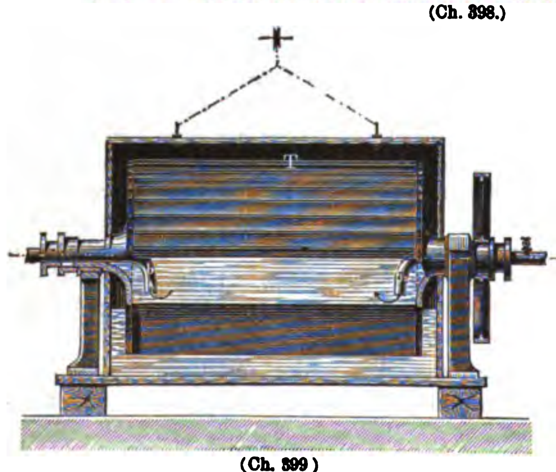
Der Eisgenerator (Fig. 399 im Längendurchschnitt, Fig. 400 im Querschnitt) besteht aus der Trommel *T*, welche auf der Innenseite von der im Verdampfer *A* stark abgekühlten, durch das Rohr *a* eintretenden, durch *b* wieder abfliessenden Salzlösung bespült wird. Letztere wird mit einer Pumpe in Circulation erhalten. *T* ist von einem Gehäuse umschlossen und taucht unten

in Wasser ein, welches durch Verbindung mit einem anderen Wassergefäss stets in gleicher Höhe erhalten wird. Bei langsamer Drehung der Trommel bedeckt sich deren sternförmige



(Ch. 398.)

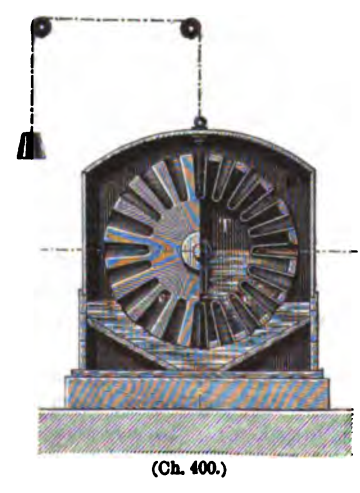
Oberfläche fortwährend mit einer dünnen Wasserschicht, welche rasch gefriert. Sobald die Eisplatten die volle Dicke erreicht haben, wird die Salzlösung bis zur Höhe *cc* abgelassen und durch ein Dampfröhrchen Dampf eingeleitet, wodurch sich die Eisplatten ablösen. (FISCHER, Chem. Technol. des Wassers, Braunschweig).



(Ch. 399)

Kälte durch Expansion comprimirter Gase.

Der Gedanke, die bei der Ausdehnung stark comprimirter, abgekühlter Luft auftretende Kälte für die Praxis nutzbar zu machen, rührt von HERSCHEL her. GORRIE nahm ihn 1850 auf, um ihn zur Eisbereitung zu verwenden und SMYTH construirte dann die erste derartige Maschine. Dieser folgten eine Reihe anderer von NESMOND 1852, KIRK 1862, MOIGNOT u. a. Die grössten Erfolge hatte jedoch WINDHAUSEN (241) zu verzeichnen.


(Ch. 400.)

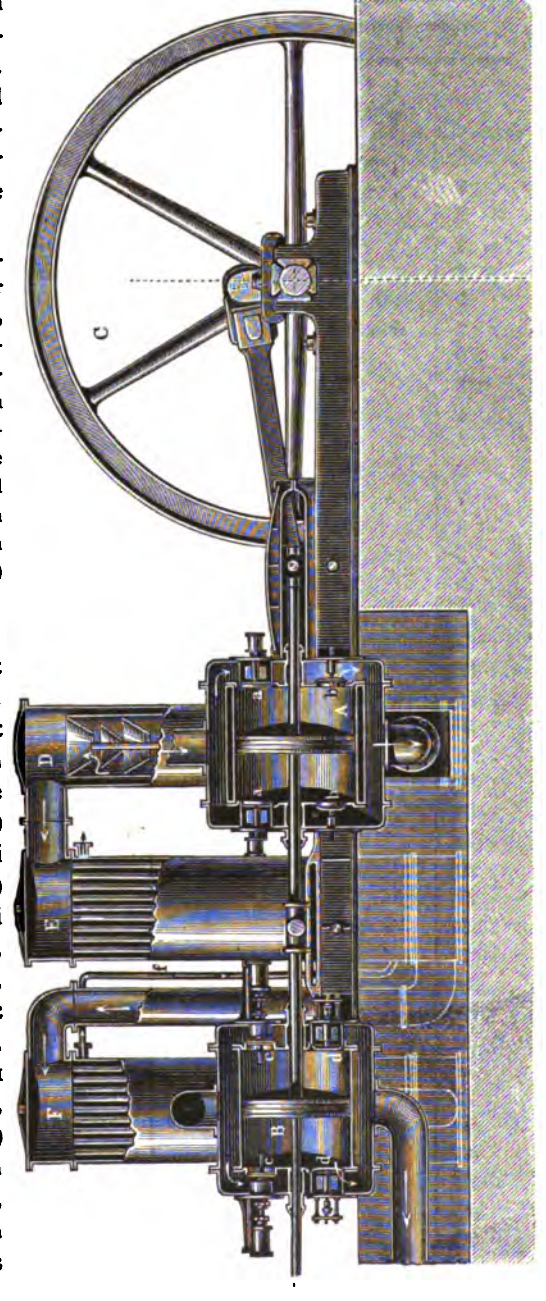
Alle Luftexpansionsmaschinen beruhen auf dem Princip, die atmosphärische Luft zu verdichten, die in Wärme umgewandelte Compressionsarbeit auf das Kühlwasser zu übertragen und dann die comprimirte und annähernd auf Kühlwassertemperatur gebrachte Luft einer Expansion zu unterwerfen. Nach der Gleichung $c(t_0 - t_u) = AL$, ist bei Expansion von $t_0 = 27°$ bis t_u und von p_0 Atm. Ueberdruck auf 1 Atm.:

p_0 =	t_u =
0·5 Atm.	— 7·14°
1·0 „	— 27·75
2·0 „	— 55·65
3·0 „	— 72·51
4·0 „	— 85·11.

Kaltluftmaschinen.

Unter diesen ist die bekannteste die von WINDHAUSEN (Fig. 401). Dieselbe ist für die stündliche Production von 300—400 Kgrm. Eis berechnet oder für 4000 Cbcm. Luft von —40 bis —70°, wird jedoch fast gar nicht zur Darstellung von Eis, als vielmehr zur Kühlung von Räumen, wie Eiskellern etc., benutzt.

Durch *C* wird ein Compressionscylinder *A* in Bewegung gesetzt, der die atmosphärische Luft ansaugt, comprimirt und durch die Kühlapparate *E* und *F* in den Expansionscylinder *B* presst. Hier dehnt sich die comprimirte Luft unter Verrichtung äusserer Arbeit wieder auf die atmosphärische Spannung aus und wird, dadurch stark abgekühlt, dem Bestimmungsort zugeführt. (Im Uebrigen s. (241) u. FISCHER, l. c.)



(Ch. 401.)

II. Flüssiges Wasser.

Das specifische Gewicht des Wassers bei 4° ist gleich 1. Seine grösste Dichte erreicht es in der Nähe von 4°, jedoch liegen darüber widersprechende Angaben vor. NEUMANN (110) fand das Dichtemaximum bei 3°,68, PLÜCKER u. GEISLER (111) bei 3,8 FRANKENHEIM (112) bei 3°,86, HAGEN (113) bei 3°,87, GAY-LUSSAC (114) bei 3°,89, HÄLLSTRÖM (115) bei 3°,9, JOULE und PLAYFAIR (116) bei 3°,945, DESPRETZ (117) bei 4°,0, ROSETTI (118) bei 4°,07 bezw. 4°,04, KOPP (119) 4°,08, EXNER (120) bei 3°,945. Das Dichtemaximum selbst beträgt 1·0001580 (120), 1·0001340 (118). Bei steigendem Druck fällt die Temperatur des

Dichtemaximums (122). Unter 180 Atm. liegt letzteres bei 1°,3 (123). Nach TAIT (124) stehen Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung im proportionalen Verhältniss. Die Dichte und das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zeigt folgende Tabelle ROSETTI's (125), der zum Vergleich die Volumbestimmung KOPP's (126), Wasser von 0° = 1 angenommen, beigegeben ist:

Dichte und Volum des Wassers.

d_t = Dichte bei t°, $d_0 = 1$. — D_t = Dichte bei t°, $D_4 = 1$.
v_t^1 = Volum bei t°, $v_0 = 1$. — V_t = Volum bei t°, $V_4 = 1$.

t	v_t nach KOPP	d_t	v_t	D_t	V_t
− 10	—	0·999274	1·001729	0·998145	1·001858
− 8	—	8814	1191	8685	1317
− 6	—	9247	0756	9118	0883
− 4	—	584	416	455	545
− 2	—	832	168	703	297
0	1·00000	1·000000	1·000000	871	129
1	0·99995	057	0·999943	928	072
2	991	098	902	909	031
3	989	120	880	991	009
4	988	129	871	1·000000	1·000000
5	988	119	881	0·999990	010
6	990	099	901	970	030
7	994	062	938	933	067
8	999	015	985	886	114
9	1·00005	0·999953	1·000047	824	176
10	012	876	124	747	253
11	021	784	216	655	345
12	031	678	322	549	451
13	043	559	441	430	570
14	056	429	572	299	701
15	070	289	712	160	841
16	085	131	870	002	999
17	101	8970	1031	8841	1160
18	118	782	219	654	348
19	137	588	413	460	542
20	157	388	615	259	744
21	178	176	828	047	957
22	200	7953	2049	7826	2177
23	223	730	276	601	405
24	247	495	511	367	641
25	271	249	759	120	888
30	406	5894	4123	5765	4253
35	570	0·99431	1·00572	0·99418	1·00586
40	753	9248	0757	9235	0770
50	1177	8833	1181	8820	1195
60	1659	8351	1677	8338	1691
70	2225	7807	2243	7794	2256
80	2858	7206	2874	7194	2887
90	3540	6568	3554	6556	3567
100	1·04299	0·95878	1·04300	0·95865	1·04312

Nach ROSETTI (125) berechnet man das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen nach der Formel:

$$V_t = 1 + A(t-4)^2 - B(t-4)^{2 \cdot 6} + C(t-4)^3,$$

worin:

A = 0·00000837991, B = 0·000000378702, C = 0·0000000224329.

Nach KURZ (127) ist, wenn das Volumen bei 4° = 1 ist, das Volum bei:

$$T^{\circ} = 1{\cdot}0001222\,(1 - 0{\cdot}000060\,T + 0{\cdot}0000075\,T^2).$$

Nach HIRN (134) ist der Ausdehnungscoëfficient des Wassers zwischen 100 und 200° = $1 + 0{\cdot}00010867875\,t + 0{\cdot}0000030073653\,t^2 + 0{\cdot}0000000028730422\,t^3 + 0{\cdot}0000000000066457031\,t^4$.

Trägt man dem Umstande Rechnung, dass sich das Glas ebenfalls ausdehnt, so ist der Ausdehnungscoëfficient $136{\cdot}3 \times 10^{-6}$ (128, 129, 130). Nach DESPRETZ ist die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 9° 12mal so gross als von + 4 bis 0°, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Temperatur	Volumen
+ 4°	1·0000000
0°	1·0001269
— 5°	1·0006987
— 9°	1·0016311

1 Cbcm. Wasser im luftleeren Raum bei + 4° wiegt 1 Grm. Es ist dies die Einheit der deutschen und französischen Gewichte.

Der Einfluss des Druckes auf das Volum des Wassers ist sehr gering, was für Druckübertragungen durch Wasser in hydraulischen Pressen etc. sehr wichtig ist. Nach OERSTEDT (131) ist der Compressionscoëfficient für 1 Atm. bis zu 70 Atm. 0·000045; nach CANTON 0·000044; nach CAILLETET (132) unter 705 Atm. und bei 80° 0·0000451; nach GRASSI (133) wird er noch kleiner bei steigender Temperatur; so ist er für 1 Atm. bei 0° = 0·0000503, bei 10·8° = 0·000048, bei 35° = 0·0000456, bei 53·3° = 0·0000441. RANKINE (135) hat aus den von GRASSI gegebenen Daten das Gesetz hergeleitet, dass die Zusammendrückbarkeit des Wassers umgekehrt proportional ist der Dichte, multiplicirt mit der Temperatur, vom absoluten Nullpunkt ab gemessen. Bei 15° berechnet sich die Compressibilität (136) nach der Formel:

$$\frac{dv}{v \cdot dp} = 0{\cdot}00698\,(1 - 0{\cdot}05\,p).$$

Ueber die Steighöhe des Wassers in Capillarröhren oder porösen Körpern siehe (137, 138, 139, 140).

Nach GUÉROUT (142) bilden die Capillarausflusscoëfficienten von Wasser verschiedener Temperatur eine geometrische Reihe mit dem Coëfficienten 1·025 (vergl. auch 143).

Der Siedepunkt des Wassers, der wie bei allen Flüssigkeiten vom Druck abhängig ist, liegt unter 760 Millim. bei 100° C., 80° R., 212° F. (Ueber Siedepunkte bei verschiedenen Drucken siehe unten bei »Wasserdampf«). Der Dampf nimmt das 1700fache Volum des Wassers ein.

Nach WINKELMANN (145) ist der Wärmeleitungscoëfficient in Quadratcentimetern und Zeitsecunden ausgedrückt, 0·00154, nach BOTTOMLEY (146), berechnet auf Quadratcentimeter-Secunden 0·0022—0·00245. Bei 4° ist das Wärmeleitungsvermögen 0·0745 (147), bei 30° 0·0945 (148, 143).

Die wahre specifische Wärme zwischen 17 und 70° ist nach WÜLLNER (149) $1 + 0{\cdot}000302\,T$., nach HENRICHSEN (150) $1 + 0{\cdot}0003156\,T + 0{\cdot}000004045\,T^2$, nach PFAUNDLER und BAUMGARTNER (151) $1 + 0{\cdot}000307\,T$ (143).

Die specifische Wärme, bei 0° = 1 gesetzt, ist bei 100° 1·0130 (152), nach BOSSCHA 1·0220, nach WÜLLNER 1·0302, nach PFAUNDLER 1·0307, nach HENRICHSEN 1·0720, nach JAMIN 1·1220, nach STANO 1·1255 (143). — Das Maximum der specifischen Wärme liegt bei 20° (mit Luftthermometer gemessen), bei 12° [mit Quecksilberthermometer gemessen (153)]. — Die mittlere specifische Wärme zwischen T und t°, ausgedrückt in Grammen Hg, wovon 0·015791 = 1 Wärmeeinheit, beträgt nach VELTEN (154):

$$1 + \frac{\alpha}{2}(T + t) + \frac{\beta}{3}(T^2 + T \cdot t + t^2) + \frac{\gamma}{4}(T^2 + t^2)(T + t),$$

worin:

$$\frac{\alpha}{2} = -0{\cdot}0007312756; \quad \frac{\beta}{3} + 0{\cdot}0000079327, \quad \frac{\gamma}{4} = -0{\cdot}00000002679 \text{ (143)}.$$

Die Wärmecapacität des Wassers hat REGNAULT (152) in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wärmecapacität des Wassers.

Temperatur des Luftthermometers	Wärmeabgabe von 1 Kgrm. zwischen t° u. 0° Wärmeeinheiten	Specifische Wärme		Latente Wärme des gesättigten Dampfes von t°
		mittlere zwischen 0° und t°	bei t°	
0	0·000	—	1·0000	606·5
10	10·002	1·0002	1·0005	599·5
20	20·010	1·0005	1·0012	592·6
30	30·026	1·0009	1·0020	585·7
40	40·051	1·0013	1·0030	578·7
50	50·087	1·0017	1·0042	571·6
60	60·137	1·0023	1·0056	564·7
70	70·210	1·0030	1·0072	557·6
80	80·282	1·0035	1·0089	550·6
90	90·281	1·0042	1·0109	543·5
100	100·500	1·0050	1·0130	536·5
110	110·641	1·0058	1·0153	529·4
120	120·806	1·0067	1·0177	522·3
130	130·997	1·0076	1·0204	515·1
140	141·215	1·0087	1·0232	508·9
150	151·462	1·0097	1·0262	500·7
160	161·741	1·0109	1·0294	493·6
170	172·052	1·0121	1·0328	486·2
180	182·398	1·0133	1·0364	479·0
190	192·779	1·0146	1·0401	471·6
200	203·200	1·0160	1·0440	464·3
210	213·660	1·0174	1·0481	456·8
220	224·162	1·0189	1·0524	449·4
230	234·708	1·0104	1·0568	441·9

Das Wasser erscheint in dünnen Schichten farblos, in einer Schicht von 2 Meter Länge blau (155), von 7·5 Meter Länge blaugrün (156), je nach den Beimengungen oder dem Untergrund wird die Farbe modificirt. Hartes Wasser

sieht mehr blau, weiches mehr braun aus (157). Nach SPRING (158) ist die Farbe des Wassers abhängig von seinem Gehalt an Kohlensäure. Er constatirte, dass frisch destillirtes Wasser so lange seine blaue Farbe behielt, als es nicht mit der Luft in Berührung kam. Sobald es aber aus dieser organische Substanzen aufgenommen hatte, erschien es grau. Der Umschlag von Blau in Grün blieb aus, wenn dem Wasser Sublimat zugesetzt war. Enthält Wasser auch nur Spuren kohlensauren Kalks suspendirt, so erscheint es in einer Schicht von 5 Meter Länge undurchsichtig. Durch Einleiten von Kohlensäure wird es durchsichtiger und wird der Reihe nach braun, gelb, grün, bis es eine blaue, mit einem Stich ins Grüne gehende Farbe annimmt. DESAINS (159) stellte fest, dass das Wasser in einer Schicht von 8 Millim. Dicke bei klarem Himmel 0·82 bis 0·58 der gesammten Wärmestrahlen der Sonne durchlässt. Nach RÖNTGEN (160) besitzt das Wasser ein relativ beträchtliches Absorptionsvermögen für ultrarothe Strahlen (143).

Das Helligkeitsmaximum im Absorptionsspectrum des Wassers liegt im Grün, Roth fehlt — bei genügend langer Schicht — ganz, Gelb erscheint nur schwach (143). Die Absorptionscoëfficienten α_r, α_g, α_b für Roth, Gelb, Blau sind bei 1 Centim. Dicke $1 - \alpha_r = 0·996$, $1 - \alpha_g = 0·9974$, $\alpha_b = 0·9986$ (161). Eine lange Wasserschicht lässt Roth und Orange fast ganz verschwinden (162).

Nach CROULLEBOIS (163) ist das Brechungsvermögen des Wassers bei 16° für die

FRAUENHOFER-schen Linien	Brechungs-vermögen
B	1·3349
C	1·3317
D	1·3322
E	1·3358
F	1·3376
G	1·3415
H	1·3449

Die Beobachtung von CROULLEBOIS (164), dass der Brechungsindex bei 4° sein Maximum erreicht, wurde von CORNU (165) und JAMIN (166) bestritten (143). Letzterer stellte die Formel $n_t = n_0 - 0·000012573\,t - 0·000001929\,t^2$ auf, welche auch von anderen Forschern bestätigt wurde (167, 168, 143). — Der Brechungsindex wächst bei gesteigertem Druck (169), der Werth $\frac{n-1}{d}$ ist bei gleicher Temperatur und verschiedenen Drucken constant (170, 143).

Reines Wasser leitet die Elektricität so gut wie gar nicht (171, 172). Bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser wird nicht letzteres, sondern das Hydrat $H_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ zersetzt. Die vom Strome 1 in einer Secunde zersetzte Menge Wasser, das elektrochemische Aequivalent des Wasser, beträgt nach KOHLRAUSCH 0·009476 Grm. (173). Die regelmässige Abnahme des Leitungswiderstandes beim Steigen der Temperatur von 23 bis 90° führen EXNER und GOLDSCHMIDT (174) auf die Aufnahme von Glasbestandtheilen zurück (143). Das Leitungsvermögen des festen oder flüssigen Wassers wächst stetig von —10 bis +10°, in der Nähe des Nullpunktes sehr rasch (175, 143). Das specifische Inductionsvermögen ändert sich fast gar nicht von — 9·5 bis — 2·5°, dann aber sehr rasch bis + 5°(176, 143). Eis besitzt ein 15000 mal kleineres Leitungsvermögen, als das flüssige Wasser (177). Nach EXNER (178) zersetzt jeder Strom, dessen elektromotorische Kraft das Maximum der Polarisation in der Zersetzungszelle und zwar zwischen

Platindrähten 1·5 Daniel übertrifft, das Wasser (143). Bei Elektroden aus oxydirbaren Metallen findet die Elektrolyse leichter statt, zwischen Eisen leichter als zwischen Kupfer, zwischen Kupfer leichter als zwischen Quecksilber (143). Zersetzt man Wasser durch Entladung einer Leydener Flasche unter Anwendung von Platinelektroden, so entsteht an beiden Elektroden Knallgas. STREINTZ (179) erklärt dies durch Polarisation und Dissociation des Wassers, welch' letztere durch Erwärmung der Elektroden in Folge des Entladungsstromes hervorgerufen werden kann (143).

Das elektromagnetische Drehungsvermögen des Wassers im Verhältniss zu Schwefelkohlenstoff beträgt nach QUINCKE (180) 0·311.

III. Wasserdampf.

Der Wasserdampf ist farblos und durchsichtig wie die Luft. Er bildet, an die Luft ausströmend, Nebel. Diese Nebel bestehen aus kleinen Bläschen, welche Luft einschliessen. Auch die Wolken sind solche Nebel.

Das Wasser geht nicht nur oberhalb 100°, sondern auch unterhalb des Siedepunktes, ja auch in Form von Eis in Dampfform über, es verdunstet. Dieses Verdunsten, das in der Natur in hohem Maasse vor sich geht, dauert so lange an, bis die Luft sich mit Wasserdampf gesättigt hat. Das Aufnahmevermögen der Luft für Wasserdampf ist für jede Temperatur ein bestimmtes, bei höherer Temperatur nimmt die Luft mehr auf als bei niederer. Wird die Temperatur einer gesättigten Luft erniedrigt, so giebt letztere so viel Wasserdampf als Wasser ab, bis sie nur noch die Menge enthält, die der niederen Temperatur entspricht.

Der Wasserdampf in irgend einem Raume übt natürlich einen Druck auf die Umgebung aus. Dieser Druck ist bei den verschiedenen Temperaturen gemessen worden.

Spannkraft des Wasserdampfes.

Temperatur	Spannkräfte nach		Temperatur	Spannkräfte nach	
	MAGNUS	REGNAULT		MAGNUS	REGNAULT
	mm	mm		mm	mm
— 30	—	0·386	10	9·126	9·165
25	—	0·605	11	9·751	9·792
20	0·916	0·927	12	10·421	10·457
15	1·403	1·400	13	11·130	11·162
10	2·109	2·093	14	11·882	11·908
5	3·115	3·113	15	12·677	12·699
4	3·361	3·368	16	13·519	13·536
3	3·624	3·644	17	14·409	14·421
2	3·905	3·941	18	15·351	15·357
1	4·205	4·263	19	16·345	16·346
0	4·525	4·600	20	17·396	17·391
+ 1	4·867	4·940	21	18·505	18·495
2	5·231	5·302	22	19·675	19·659
3	5·619	5·687	23	20·909	20·888
4	6·032	6·097	24	22·211	22·184
5	6·471	6·534	25	23·582	23·550
6	6·939	6·998	26	25·026	24·988
7	7·436	7·492	27	26·547	26·505
8	7·964	8·017	28	28·148	28·101
9	8·525	8·574	29	29·832	29·782

Temperatur	Spannkräfte nach		Temperatur	Spannkräfte nach	
	MAGNUS	REGNAULT		MAGNUS	REGNAULT
	mm	mm		mm	mm
30	31·602	31·548	135	—	2353·73
+ 35	41·893	41·827	140	—	2717·63
40	54·969	54·906	145	—	3125·55
45	71·427	71·391	150	—	3581·23
50	91·965	91·982	155	—	4088·56
55	117·378	117·478	160	—	4651·62
60	148·579	148·791	165	—	5274·54
65	186·601	186·945	170	—	5961·66
70	232·606	233·093	175	—	6717·43
75	287·808	288·517	180	—	7546·39
80	353·926	354·643	185	—	8453·23
85	432·295	433·041	190	—	9442·70
90	524·775	525·692	195	—	10519·63
95	633·305	633·692	200	—	11688·96
100	760·000	760·000	205	—	12955·66
105	—	906·410	210	—	14324·80
110	1077·261	1075·370	215	—	15801·33
115	1272·986	1269·410	220	—	17390·36
120	—	1491·280	225	—	19097·04
125	—	1743·88	230	—	20926·40
130	—	2030·28			

Zur Bestimmung der Dampfdichte verschiedener Körper ist es nöthig, die Tension des Wasserdampfes auch innerhalb kleinerer Temperaturintervalle zu kennen. Dazu diene folgende Tabelle.

Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 10 bis 20·9° nach REGNAULT.

Grade	Tension	Grade	Tension	Grade	Tension
10·0	9·165	12·1	10·526	14·2	12·064
10·1	9·227	12·2	10·596	14·3	12·142
10·2	9·288	12·3	10·665	14·4	12·220
10·3	9·350	12·4	10·734	14·5	12·298
10·4	9·412	12·5	10·804	14·6	12·378
10·5	9·474	12·6	10·875	14·7	12·418
10·6	9·537	12·7	10·947	14·8	12·538
10·7	9·601	12·8	11·019	14·9	12·619
10·8	9·665	12·9	11·090	15·0	12·699
10·9	9·728	13·0	11·162	15·1	12·781
11·0	9·792	13·1	11·235	15·2	12·864
11·1	9·857	13·2	11·309	15·3	12·947
11·2	9·923	13·3	11·383	15·4	13·019
11·3	9·989	13·4	11·416	15·5	13·112
11·4	10·054	13·5	11·530	15·6	13·197
11·5	10·120	13·6	11·605	15·7	13·281
11·6	10·187	13·7	11·681	15·8	13·366
11·7	10·255	13·8	11·757	15·9	13·451
11·8	10·322	13·9	11·832	16·0	13·536
11·9	10·389	14·0	11·908	16·1	13·623
12·0	10·457	14·1	11·986	16·2	13·710

Grade	Tension	Grade	Tension	Grade	Tension
16·3	13·797	17·9	15·262	19·5	16·861
16·4	13·885	18·0	15·357	19·6	16·967
16·5	13·972	18·1	15·454	19·7	17·073
16·6	14·062	18·2	15·552	19·8	17·179
16·7	14·151	18·3	15·650	19·9	17·285
16·8	14·241	18·4	15·747	20·0	17·391
16·9	14·331	18·5	15·845	20·1	17·500
17·0	14·421	18·6	15·945	20·2	17·608
17·1	14·513	18·7	16·045	20·3	17·717
17·2	14·605	18·8	16·145	20·4	17·826
17·3	14·697	18·9	16·246	20·5	17·935
17·4	14·790	19·0	16·346	20·6	18·047
17·5	14·882	19·1	16·449	20·7	18·159
17·6	14·977	19·2	16·552	20·8	18·271
17·7	15·072	19·3	16·655	20·9	18·383
17·8	15·167	19·4	16·758		

Die Tabelle pag. 62 ist zugleich die Tabelle der Siedepunkte des Wassers bei verschiedenem Druck. Da die genaue Bestimmung des Siedepunktes des Wassers für das Thermometer von so grosser Wichtigkeit ist, so folgt hier eine Tabelle, welche die Spannkräfte des Wasserdampfes zwischen 97·7 und 101° von 0·1 zu 0·1° angiebt:

Siedepunkt	Barometer	Differenz für 0·1°	Siedepunkt	Barometer	Differenz für 0·1°
97·7	699·61	2·54	99·4	743·83	2·67
97·8	702·15	2·55	99·5	746·50	2·68
97·9	704·70	2·56	99·6	749·18	2·69
98·0	707·26	2·56	99·7	751 87	2·70
98·1	709·82	2·57	99·8	754·57	2·71
98·2	712·39	2·58	99·9	757·28	2·72
98·3	714·97	2·59	100·0	760·00	2·73
98·4	717·56	2·59	100·1	762·73	2·73
98·5	720·15	2·60	100·2	765·46	2·74
98·6	722·75	2·60	100·3	768·20	2·75
98·7	725·35	2·61	100·4	770·95	2·76
98·8	727·96	2·62	100·5	773·71	2·77
98·9	730·58	2·63	100·6	776·48	2·78
99·0	733·21	2·64	100·7	779·26	2·78
99·1	735·85	2·65	100·8	782·04	2·79
99·2	738·50	2·66	100·9	784·83	2·80
99·3	741·16	2·67	101·0	787·63	

Oberhalb 1 Atm. ist die Tension des Wasserdampfes fast proportional der 4 ten Potenz der Temperatur, wobei als Temperatureinheit ein Intervall von 100° gewählt ist, also 100° durch 1, 230° durch 2·3 ausgedrückt werden. Ebenso ist der Druck des Dampfes in Kilogramm auf 1 Qcm. fast $\left(\frac{T}{100}\right)^4$ (182).

Enthält das Wasser Salze in Lösung, so erhöht sich sein Siedepunkt ganz bedeutend. Derselbe ist abhängig von der Menge des gelösten Salzes. Folgende Tabelle giebt nach LEGRAND (183) die Siedepunkte verschiedener Salzlösungen an:

Siedepunkte von wässrigen Salzlösungen.

Siedepunkt	Menge des gelösten Salzes in Procenten							
	Chlorcalcium	Essigs. Kalium	Salpeters. Ammon	Salpeters. Calcium	Kohlens. Calcium	Essigs. Natrium	Salpeters. Natrium	Chlornatrium
101°	10·0	10·5	10·0	15·0	13·0	9·9	9·3	7·7
102°	16·5	20·0	20·5	25·3	22·5	17·6	18·7	13·4
103°	21·6	28·6	31·3	34·4	31·0	24·1	28·2	18·3
104°	25·8	36·4	42·4	42·6	38·8	30·5	37·9	23·1
105°	29·4	43·4	53·8	50·4	46·1	36·7	47·7	27·7
106°	32·6	49·8	65·4	57·8	53·1	42·9	57·6	31·8
107°	35·6	55·8	77·3	64·9	59·6	49·3	67·7	35·8
108°	38·5	61·6	89·4	71·8	65·9	55·8	77·9	39·7
109°	41·3	67·4	101·9	78·6	71·9	62·4	88·3	
110°	44·0	73·3	114·9	85·0	77·6	69·2	98·9	
111°	46·8	79·3	128·4	91·9	83·0	76·2	109·5	
112°	49·7	85·3	142·4	98·4	88·2	83·4	120·7	
113°	52·8	91·4	156·9	104·8	93·2	90·9	131·3	
114°	55·6	97·6	172·0	111·2	98·0	98·8	142·4	
115°	58·6	103·9	188·0	117·5	102·8	107·1	153·7	
116°	61·1	110·3	204·4	123·8	107·5	115·8	165·2	
117°	64·6	116·8	221·4	130·0	112·3	125·1	176·8	
118°	67·6	123·4	238·8	136·1	117·1	134·9	188·6	
119°	70·6	130·1	256·8	142·1	122·0	145·2	200·5	
120°	73·6	136·9	275·3	148·1	127·0	156·1	212·6	
122°	79·8	150·8	314·0	160·1	137·0	175·3	224·8% bei 121°	
124°	86·2	165·1	354·0	172·2	147·1	204·5		
126°	92·4	180·1	396·0	184·5	157·3	205·0% bei 124·4°		
128°	98·2	196·1	440·2	197·0	167·7			
130°	104·6	213·0	487·4	209·5	178·1			
132°	110·9	230·6	537·3	222·2	188·8			
136°	123·5	267·5	645·0	248·1	205·0% bei 135°			
140°	136·3	308·3	770·5	274·7				
144°	149·4	354·9	915·5	302·6				
148°	163·2	407·9	1081·5	333·2				
152°	178·1	467·6	1273	362·2% bei 151°				
156°	194·3	534·1	1504					
160°	212·1	607·4	1775					
164°	231·5	687·6	2084					
168°	252·8	775·0						
172°	276·1	798·2% bei 169°						
176°	301·4							
179·5°	325·0							

Die latente Siedewärme des Wassers beträgt unter den gewöhnlichen Bedingungen 536·5 cal., d. h. zur Ueberführung von 1 Kgrm. Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° sind 536·5 cal. erforderlich; beim Verdunsten von 1 Kgrm. Wasser von 20° werden dagegen 592·6 cal. latent (s. Tabelle auf pag. 60). — Die Tension des Wassers ist grösser als die des Eises bei derselben Temperatur (184, 185, 186). Nach DE LUCCHI (186) ist das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu der bei constantem Volum des überhitzten Wasserdampfes 1·25 bis 1·35 (143).

Die molekulare Wärmecapacität beträgt bei constantem Volum und 1600° 11·5 (143, 188). Die kritische Temperatur liegt bei 370°, der kritische Druck beträgt 195·5 Atm. (189, 190). Nach NADEIDIN (191) ist die kritische Temperatur 358·1, das kritische Volum 2·33.

Im Spectrum des Wasserdampfes sind hauptsächlich 4 dicke und 2 schwache Streifen, jedoch keine Wasserstofflinie bemerkbar (192). Das Absorptionsspectrum, von JANSSEN (193) dadurch beobachtet, dass er das Licht von 16 Gasflammen durch eine eiserne, 37 Meter lange, an den Enden mit Spiegelglas verschlossene, Wasserdampf unter 7 Atm. Druck enthaltende Röhre gehen liess, weist dunkle Linien auf, die mit den sogen. atmosphärischen Linien übereinstimmen. LIVEING u. DEWAR (194) beobachteten in dem Absorptionsspectrum 2 Banden, welche mit den Erdbanden A und B zusammenfallen, DESLANDRES (195) fand eine dritte, der tellurischen Bande α des Sonnenspectrums entsprechende (143). — Der Inductionsfunke schlägt durch verdünnten Wasserdampf unter Erzeugung schöner, weisser Lichtschichtungen (143).

Chemische Eigenschaften des Wasserdampfes.

Verschiedene Einflüsse bedingen die Dissociation des Wasserdampfes. So zerfällt derselbe in Wasserstoff und Sauerstoff durch einen elektrisch glühenden Platindraht, oder wenn man geschmolzenes Platin in Wasser giesst (196). Nach MALLARD und CHATELIER (197) ist Wasserdampf bei 2000° noch beständig, selbst bei 3100° bis 3300° ist die Zersetzung eine sehr geringe, wenn sie im geschlossenen Raume vorgenommen wird (198). Nach DEVILLE beginnt die Dissociation jedoch bei Silberschmelzhitze und ist über 2500° vollständig. Auch BUNSEN (199) behauptet, dass bei der Temperatur der Knallgasflamme die Dissociation eine beträchtliche ist.

Wie das Wasser, wird auch sein Dampf durch Elektricität zersetzt. Letzteres wurde von PERRÓT (200), PERROT und THÉNARD (201), DEHÉRAIN und MAQUENNE (202) festgestellt.

Die Wirkung der Kohle auf Wasserdampf ist bei »Wassergas« beschrieben.

Wasser als Lösungsmittel.

Vergl. dies. Handwörterbuch Bd. VI, Artikel »Lösungen«.

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmitel für feste, flüssige und gasförmige Körper.

Die Menge eines festen Körpers, welche Wasser aufzulösen im Stande ist, ist abhängig von der Temperatur des letzteren. Im allgemeinen erhöht sich mit der Temperatur auch das Auflösungsvermögen. Jedoch ist die Zunahme der Löslichkeit der einzelnen Stoffe verschieden, wie folgende Fig. 402, pag. 67, zeigt.

Sie ist z. B. sehr gering beim Kochsalz, bei anderen steigt sie proportional der Temperatur, in den meisten Fällen ist aber die Löslichkeitszunahme grösser als letztere. So lösen z. B. 100 Thle. Wasser

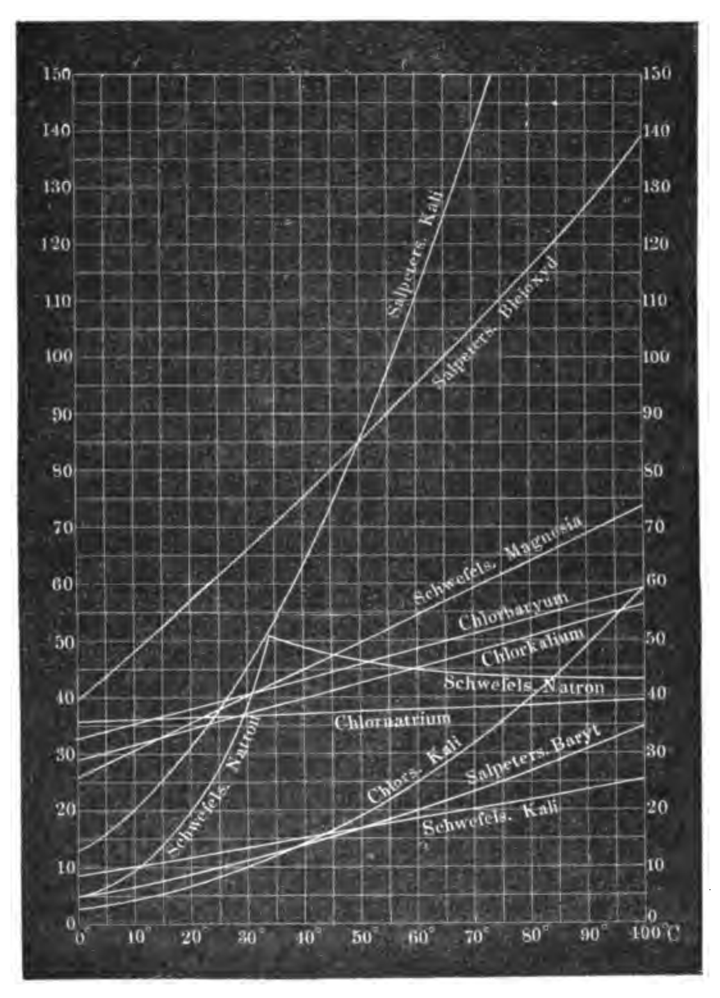
	Chlorkalium	Differenz	Salpeters. Kalium	Differenz
bei 0°	29·23		13·32	
bei 20°	34·70	5·47	31·70	18·38
bei 40°	40·18	5·48	63·97	33·27
bei 60°	45·66	5·48	110·33	46·36

Für die Löslichkeit der Salze der zweiten Kategorie, deren Löslichkeit also proportional der Temperatur wächst, gilt die Formel: $L = A + Bt$. Darin bedeutet L die Löslichkeit bei t°, A die Löslichkeit bei 0° und B die Zunahme derselben für je 1° Temperaturerhöhung.

Für diejenigen Salze, deren Löslichkeitszunahme grösser als die Zunahme der Temperatur ist, gilt die Formel:

$$L = A + Bt + Ct^2 + Dt^3.$$

Eine Lösung, welche so viel Salz enthält, als sie bei der Temperatur aufzunehmen im Stande ist, nennt man eine gesättigte Lösung. Neben diesen und den nichtgesättigten Lösungen kennt man noch übersättigte. Unter gewissen Bedingungen vermag nämlich das Wasser mehr Salz zu lösen, als es eigentlich der Temperatur entspricht. Dieser Zustand der Uebersättigung wird aufgehoben, d. h. die Lösung scheidet den Ueberschuss an Salz in festem Zustande aus, sobald sie mit Staubtheilchen der Luft, mit einem spitzen Gegenstand oder einem Krystall der gelösten Verbindung in Berührung kommt.



(Ch. 402.)

Das specifische Gewicht der Lösungen fester Körper ist stets grösser als das des Wassers selbst, und zwar haben Lösungen von gleichem Gehalt desselben Salzes dasselbe Gewicht, verschiedener Salze ein verschiedenes. Von dem specifischen Gewicht kann man daher auf die Menge des gelösten Körpers schliessen. Letzteres hat nicht nur für feste, sondern für alle Substanzen Gültigkeit.

Bei einigen Körpern nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; erwärmt man daher eine solche Lösung, so scheidet sich ein Theil des Körpers fest aus. So werden z. B. 1 Thl. schwefelsaures Calcium, $CaSO_4 + 2H_2O$, gelöst

bei 0° von 525 Thln. Wasser
„ 18° „ 488 „ „

Man hat dies bei krystallwasserhaltigen Salzen dadurch zu erklären gesucht, dass die Lösungen derselben beim Erhitzen das Krystallwasser ganz oder theilweise abgeben, und so Salze in Lösung sind, die einen geringeren Löslichkeitscoëfficienten besitzen. Unterstützt wurde diese Hypothese durch eine Reihe experimenteller Versuche. Wenn man z. B. eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Cerosulfat, $CeSO_4 + 3H_2O$, oder eine bei 33° gesättigte Lösung von $Na_2SO_4 + 10H_2$ über diese Temperaturen erhitzt, so fallen $2CeSO_4 + 3H_2O$ und Na_2SO_4, die beide in Wasser schwerer löslich sind, als die ursprünglichen Salze, aus.

Ueber die Wärmeentwicklung beim Vorgange der Lösung hat namentlich THOMSEN Versuche angestellt.

Salze lösen sich fast immer unter grosser Wärmebindung und zwar steigt die latente Lösungswärme der Salze mit der Wassermenge, so dass selbst wässrige Lösungen derselben beim Verdünnen mit Wasser noch Wärme absorbiren.

Einige Salze lösen sich wasserfrei unter Wärmeentwicklung, in Verbindung mit Krystallwasser unter Wärmeabsorption. Dieser bei jeder Hydratation eintretende Vorgang erklärt sich daraus, dass die Wärmeentwicklung beim Verbinden des Salzes mit seinem Krystallwasser so gross ist, dass sie die Wärmebindung beim Lösen des anderen Salzes überwiegt (203).

Die beim Lösen von Salzen gebundene Wärmemenge ist um so grösser, je niedriger die Ausgangstemperatur ist. 1 Kgrm. NaCl, in der 7·28 fachen Menge Wasser von 0° gelöst, giebt —18·7 Cal., von 10·3° nur —14·9 Cal. und mit Wasser von 70° tritt gar keine Temperaturerniedrigung ein. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der eben besprochenen Erscheinungen [(THOMSEN (204)]:

Lösungswärme nach THOMSEN.

Stoff	Formel und Molekulargewicht	Wassermenge in Mol.	Wärmeentwickelung in Wärmeeinheiten	
			für 1 Mol. des Stoffes	für 1 Kgrm. des Stoffes
Chlornatrium	$NaCl = 58·5$	200	— 1180	— 20·2
Chlorkalium	$KCl = 74·5$	200	— 4440	— 19·6
Chlorammonium	$NH_4Cl = 53·5$	200	— 3880	— 72·5
Chlorsaures Kalium . .	$KClO_3 = 122·5$	400	— 10040	— 81·9
Salpetersaures Natrium . .	$NaNO_3 = 85$	200	— 5060	— 59·5
Salpetersaures Kalium . .	$KNO_3 = 101$	200	— 8520	— 84·4
Salpetersaures Ammonium .	$NH_4NO_3 = 80$	200	— 6320	— 79·0
Schwefels. Natrium (kryst.)	$Na_2SO_4 + 10H_2O = 322$	50	— 17460	— 54·2
		200	— 18550	— 57·5
Schwefelsaures Kalium . .	$K_2SO_4 = 174$	400	— 6380	— 48·3
Schwefelsaures Ammonium	$(NH_4)_2SO_4 = 132$	200	— 2330	— 17·6
Essigsaures Natrium . .	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O = 136$	400	— 4810	— 35·3
Kohlens. Natrium (kryst.) .	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = 286$	800	— 16490	— 57·6

Die specifische Wärme wässriger Salzlösungen ist namentlich von MARIGNAC (205) und THOMSEN (206) bestimmt worden. Sie ist im allgemeinen geringer, als die Summe der specifischen Wärmen der getrennten Bestandtheile. Durch

die Temperatur wird sie nur ganz wenig beeinflusst. Die folgende Tabelle nach SCHÜLLER (207) giebt die specifischen Wärmen einiger Salzlösungen an (203).

Salze	Specifische Wärme der Lösungen beim Salzgehalt in Procenten						
	5	10	15	20	25	30	35
Chlornatrium	0·9306	0·8909	0·8606	0·8304	0·7897	0·7752	0·7713
Chlorammonium . . .	—	0·9100	—	0·8403	—	0·7946	—
Schwefelsaures Natrium .	—	0·9253	0·8959	0·8704	0·8523	0·8320	—
Salpetersaures Natrium .	—	0·9320	—	0·8768	—	0·8341	—
Salpetersaures Kalium .	—	0·9182	—	0·8589	—	0·8090	—

Die Siedepunkte wässriger Salzlösungen steigen mit der Concentration (s. pag. 65).

Der Gefrierpunkt wässriger Salzlösungen, namentlich verdünnter, liegt tiefer, als der des Wassers. Die Natur zeigt diese Erscheinung z. B. in der Eisbildung im nördlichen Eismeere, die erst beginnt, wenn sich das Meerwasser auf —2° abgekühlt hat.

Versuche über eine Gesetzmässigkeit in der Erniedrigung des Gefrierpunktes hat RÜDORFF (208) angestellt [vergl. RAOULT (90)].

Bedeutet M die in 100 Grm. Wasser gelöste Menge des wasserfreien Salzes T den Gefrierpunkt der Lösung, d. h. die Temperatur, bei der sich Eiskrystalle in der Lösung bilden, $\frac{T}{M}$ die durch 1 Grm. des gelösten Salzes bewirkte Temperaturerniedrigung, so sind z. B. für

	Chlornatrium		Chlorcalcium	
M	T	$\frac{T}{M}$	T	$\frac{T}{M}$
1	— 0·6°	— 0·600°	— 0·4°	— 0·400
2	— 1·2°	— 0·600	— 0·9°	— 0·450
6	— 3·6°	— 0·600	— 2·85°	— 0·476
10	— 6·0°	— 0·600	— 4·9°	— 0·490
14	— 8·4°	— 0·600	— 7·4°	— 0·528

Bei einigen Salzen ist somit die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Salzgehalt proportional, bei anderen Salzen, auch beim Chlornatrium, wenn M grösser als 15, ist der Erniedrigungsquotient nur dann constant, wenn sie mit Krystallwasser in Lösung angenommen werden, bei anderen Verbindungen wieder muss man eine Dissociation annehmen (203).

Für je 1 Grm. Salz in 100 Grm. Wasser erhält man folgende Erniedrigungsquotienten: [vergl. auch COPPET (209)].

NH_4Cl	= — 0·653°	K_2SO_4	= — 0·201°
NaCl (bis 15§)	= — 0·600°	Na_2SO_4	= — 0·297°
KCl	= — 0·443°	$(NH_4)_2SO_4$	= — 1·269°
NH_4NO_3	= — 0·384°	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	= — 0·227°
$NaNO_3$	= — 0·370°	$NaCl \cdot 2H_2O$ (über 15§)	= — 0·341°
KNO_3	= — 0·267°	$NaC_2H_3O_2 \cdot 5H_2O$	= — 0·202°
		$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	= — 0·072°

Das Eis, welches sich aus Salzlösungen ausscheidet, ist rein bis auf geringe Mengen mechanisch eingeschlossener Salztheilchen (210). Durch eine solche Eisabscheidung lässt sich eine Lösung also concentriren. Bei einem gewissen

Punkte der Krystallisation scheiden manche Lösungen auch Salz aus, so z. B. eine concentrirte Kochsalzlösung bei —7° Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$. Bei einem gewissen Punkte der Concentration erstarrt andererseits das Ganze zu einer gleichförmigen, festen, krystallinischen Masse. Eine Kochsalzlösung von 3 Thln. H_2O:1 Thl. NaCl erstarrt bei —23° (211). Solche erstarrte Lösungen nennt GUTHRIE (112) Kryohydrate. (Im Uebrigen siehe »Eis«).

Flüssigkeiten lösen sich im Wasser in verschiedenen Verhältnissen, einige sind auch unlöslich. Eine Flüssigkeit ist vollkommen mischbar mit Wasser, wenn sie sich in beliebigen Mengen in demselben zu einer homogenen Flüssigkeit löst. Das specifische Gewicht der Lösungen ist theils höher, theils niedriger als das des Wassers, aber für einen bestimmten Gehalt an derselben Flüssigkeit immer dasselbe. Daher kann auch hier aus dem specifischen Gewicht der Gehalt an gelöster Flüssigkeit berechnet werden.

Beim Lösen der flüssigen Säuren wird, wie folgende Tabelle zeigt, Wärme entbunden:

Lösungswärme nach THOMSEN.

Stoff	Formel u. Molekulargewicht	Wassermenge in Mol.	Wärmeentwickelung in Wärmeeinheiten	
			für 1 Mol. des Stoffes	für 1 Kgrm. des Stoffes
Schwefeldioxyd, condensirt	$SO_2 = 64$	300	+ 1500	—
Schwefeltrioxyd	$SO_3 = 80$	1600	+ 39170	—
Schwefelsäure	$H_2SO_4 = 98$	1600	+ 17850	—
Schwefelsäure, wasserhaltige	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	1600	+ 11580	—
Schwefelsäure, wasserhaltige	$H_2SO_4 \cdot 99H_2O$	1600	+ 1000	—
Salpetersäure	$HNO_3 = 63$	320	+ 7580	—
Salpetersäure, wasserhaltige	$HNO_3 \cdot 3H_2O$	320	+ 1830	—
Chlorwasserstoffsäure, wasserhaltige	$HCl \cdot H_2O$	100	+ 11680	—
Chlorwasserstoffsäure, wasserhaltige	$HCl \cdot 50H_2O$	100	+ 115	—

Das Lösungsvermögen des Wassers für Gase ist abhängig von der Temperatur und zwar um so schwächer, je höher letztere ist. Nur der Wasserstoff (s. o.) macht eine Ausnahme von dieser Regel. Den Absorptionscoëfficienten berechnet man aus der Formel

$$c = A + Bt + Ct^2,$$

worin für

		A	B	C
Stickstoff	zwischen 0 u. 20°	+0·020346	—0·00053887	+0·000011156
Wasserstoff	„ 0 „ 25°	+0·0193	—	—
Sauerstoff	„ 0 „ 20°	+0·4115	—0·00108986	+0·000022563
Kohlensäure	„ 0 „ 20°	+1·7967	—0·07761	+0·0016424
Chlor	„ 0 „ 40°	+3·0361	—0·46196	+0·0001107
Schwefelwasserstoff	„ 0 „ 40°	+4·3706	—0·083687	+0·0005213

Hieraus berechnen sich die Absorptionscoëfficienten (213):

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Stickstoff	0·02035	0·01794	0·01607	0·01478	0·01403	—	—
Wasserstoff	0·0193	0·0193	0·0193	0·0193	0·0193	—	—
Sauerstoff	0·04114	0·03628	0·0325	0·02989	0·02838	—	—
Kohlensäure	1·7967	1·4497	1·1847	1·0020	0·9014	—	—
Chlor	—	—	2·5852	2·3681	2·1565	1·9504	1·7499
Schwefelwasserstoff	4·3706	3·9652	3·5858	3·2326	2·9053	2·6041	2·3290

Nach dem HENRY-DALTON'schen Gesetz ist die absorbirte Gasmenge unabhängig vom Druck, also proportional dem Druck, welchen das Gas für sich ausübt. Für solche Gase aber, die durch erhöhten Druck leicht condensirt werden, oder die in Wasser sehr leicht löslich sind, ist dieses Gesetz nur noch innerhalb gewisser Grenzen gültig, so für Kohlensäure nur für geringen Druck, für Salzsäure, schweflige Säure und Ammoniak nur bei hoher Temperatur (214)

Folgende Tabelle giebt die Gewichtsmengen und Volumina (bei 0° unter 760 Millim.) der letztgenannten Gase an, welche von 1 Grm. Wasser unter 760 Millim. gelöst werden.

Temperatur	Chlorwasserstoff		Schweflige Säure		Ammoniak	
	Milligrm.	Cbcm.	Milligrm.	Cbcm.	Milligrm.	Cbcm.
0°	825	504·8	—	—	899	1180·4
10°	772	472·4	154	53·9	684	898·1
20°	721	441·2	104	36·4	518	680·2
30°	673	411·8	78	27·3	408	535·7
40°	633	387·3	58	20·4	338	443·8
50°	596	364·7	45	15·6	284	372·9
60°	561	343·3	—	—	238	312·5
70°	—	—	—	—	194	255·2
80°	—	—	—	—	154	202·2
90°	—	—	—	—	114	149·7
100°	—	—	—	—	74	97·2

Da das Absorptionsvermögen des Wassers für Gase bei höherer Temperatur abnimmt, so entweicht beim Erhitzen einer solchen Lösung auch die entsprechende Menge Gas. Dasselbe tritt ein, wenn der Druck vermindert wird oder auch durch Körper mit verhältnissmässig grosser Oberfläche. So bewirkt z. B. der Zusatz von Zucker zum Selterswasser stürmische Gasentwicklung.

Ob beim Kochen einer wässrigen Gaslösung alles Gas entweicht oder nur ein Theil, hängt davon ab, ob der Lösungsprocess nur ein mechanischer war oder auf einer chemischen Verbindung des Wassers mit dem Gase beruhte, welch' letzteres z. B. bei der schwefligen Säure, Halogenwasserstoffsäuren u. a. der Fall ist.

Nicht nur beim Erhitzen, auch beim Stehen an der Luft entlässt die Lösung eines Gases das letztere, sobald dasselbe nicht schon in reichlicher Menge in der Luft enthalten ist. So giebt eine Ammoniaklösung alles Gas ab, da der Partialdruck desselben fast Null ist. Im geschlossenen Raume dagegen dauert die Abgabe des Gases so lange an, bis der Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit dem des noch gelösten Gases entspricht. Aehnlich verhält es sich beim Kochen einer Gaslösung. Dadurch, dass der Wasserdampf das schon ausgetriebene Gas mit sich fortreisst, wird der Partialdruck über der Flüssigkeit verringert, so dass jetzt mehr Gas entweichen kann.

Das HENRY-DALTON'sche Gesetz gilt auch für Gasgemische. Von diesen löst Wasser die dem Partialdruck entsprechende Menge der einzelnen Bestandtheile. In trockner atmosphärischer Luft ist z. B. der Partialdruck des Sauerstoffs $\frac{20·9 \times 760}{100} = 158·8$ Millim., der des Stickstoffs $\frac{79·1 \times 760}{100} = 601·2$ Millim. — Wasser von 13° löst 0·03093 Vol. O und 0·0153 Vol. N; mit atmosphä-

rischer Luft gesättigtes Wasser von 13° enthält demnach $\frac{158\cdot8 \times 0\cdot03093}{760}$ $= 0\cdot00646$ Vol. O und $\frac{601\cdot2 \times 0\cdot0153}{760} = 0\cdot0121$ Vol. N. 1 Liter Wasser absorbirt mithin bei 13° 18·56 Cbcm. Gas, bestehend aus 34·8 Vol.-$\frac{0}{0}$ O und 65·2 Vol.-$\frac{0}{0}$ N (203).

Wenn eine Gaslösung gefriert, entlässt sie ebenfalls Gas.

Das specifische Gewicht der wässrigen Lösung der Gase ist abhängig von der Natur der letzteren. Theils ist dasselbe grösser als das des Wassers, z. B. bei der Salzsäure, theils kleiner, beim Ammoniak. Immer jedoch entspricht einer Lösung von bestimmtem Gehalt dasselbe spec. Gewicht, so dass auch hier aus letzterem auf die Menge des gelösten Gases zu schliessen ist.

Salz- oder andere Lösungen nehmen von Gasen weniger auf, als reines Wasser.

Beim Lösen der Gase in Wasser wird Wärme frei, indem die latente Verdampfungswärme abgegeben wird. Je schneller das Gas absorbirt wird, desto mehr Wärme wird entwickelt. (Leiten von Ammoniak in H_2O oder noch besser in Salzsäure).

Folgende Tabelle giebt einen Anhaltspunkt für die beim Lösen einiger Körper entwickelte Wärmemenge:

Lösungswärme nach THOMSEN.

Stoff	Formel und Molekulargewicht	Wassermenge in Molekülen	Wärmeentwicklung in Wärmeeinheiten	
			für 1 Mol. des Gases	für 1 Kgrm. des Gases
Kohlendioxyd	$CO_2 = 44$	1500	+ 5880	+ 133·6
Schwefeldioxyd	$SO_2 = 64$	250	+ 7690	+ 120·1
Ammoniak	$NH_3 = 17$	200	+ 8435	+ 496·2
Chlorwasserstoff	$HCl = 36\cdot5$	300	+ 17310	+ 474·2

Ueber die Bestimmung der Löslichkeit siehe dieses Handwörterbuch Bd. VI, Artikel »Lösungen«, pag. 527.

Chemisch gebundenes Wasser.

Eine Reihe der verschiedensten Körper hat die Eigenschaft, sich mit Wasser in loser oder fester Weise zu verbinden, so namentlich die Säureanhydride und Metalloxyde. Schwefelsäureanhydrid tritt mit Wasser unter grosser Wärmeentwicklung zu Schwefelsäure, Kaliumoxyd unter der gleichen Erscheinung zu Kalihydrat zusammen. Die Halogenwasserstoffsäuren u. a. bilden ebenfalls Hydrate, ebenso auch indifferente Körper, wie z. B. der Alkohol.

Eine besondere Rolle spielt das Krystallwasser. Als solches bezeichnet man Wasser, welches von irgend welchen Substanzen in so loser Form gebunden werden kann, dass seine Abgabe leicht und ohne wesentliche Aenderung des chemischen Charakters der Substanz erfolgt. Beispiele dafür sind der Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12$ aq., das krystallisirte kohlensaure Natrium, $Na_2CO_3 + 10$ aq., das krystallisirte Chlorhydrat, $Cl_2 + 10$ aq. und andere. Die Menge des Krystallwassers ist bei ein und denselben Salzen oft eine verschiedene, und zwar enthält eine Substanz um so mehr, je niedriger die Temperatur war, bei der sie auskrystallisirte. So scheiden sich aus einer Lösung von Mangansulfat unterhalb

+ 15° Krystalle von der Formel $MnSO_4 + 7H_2O$, zwischen 15° und 30° solche von der Formel $MnSO_4 + 5H_2O$, zwischen 30 und 40° der Formel $MnSO_4 + 4H_2O$ entsprechende aus.

Dieses Krystallwasser nannte man früher wohl auch Krystalleis, weil es erstens in den Verbindungen im starren Zustande vorhanden ist und dann JOULE und PLAYFAIR (215) nachgewiesen zu haben glaubten, dass einige Salze denselben Raum einnehmen, wie ihr Krystallwasser im Eiszustande. Sie zeigten dies an der krystallisirten Soda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, am sauren Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, am Trinatriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$ am Dinatriumarsenat, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$. Schon vorher hatte DALTON beobachtet, dass, wenn diese Salze wasserfrei in Wasser aufgelöst werden, das Volum des letzteren sich nicht vergrössert. SCHROEDER jedoch konnte diese Beobachtung nicht bestätigen. Nach seinen eingehenden Untersuchungen ist das Volum der wasserfreien Salze beträchtlich grösser als das des dazu gehörigen Krystallwassers; auch nimmt letzteres in Form von Eis einen grösseren Raum ein, als für sich.

Bei der Bindung von Krystallwasser tritt immer positive Wärmetönung auf. Wird in krystallwasserhaltigen Substanzen das Wasser durch chemische Mittel zur Verflüssigung gebracht, so entsteht Wärmeabsorption. (Siehe bei »Eis«).

Durch erhöhte Temperatur verlieren Substanzen mit Krystallwasser das letztere. In vielen Fällen geben aber solche Körper nicht das ganze Krystallwasser bei derselben Temperatur ab, ein Beweis dafür, dass der eine Theil desselben fester gebunden ist, als der andere. So verliert der Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, bei 100° $5H_2O$, bei 120° weitere $5H_2O$, bei 200° $2H_2O$.

Am losesten zeigt sich das Krystallwasser in solchen Verbindungen gebunden, die es schon beim Liegen an der Luft abgeben. Dabei werden die vorher glänzenden Krystalle matt oder zerfallen zu einem matten Pulver, sie verwittern. Andererseits ziehen manche Körper so begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, dass sie zerfliessen, sie sind hygroskopisch.

In vielen Fällen ist mit dem Entweichen des am festesten gebundenen Theiles des Krystallwassers eine Verschiebung in physikalischer Hinsicht verbunden, wie z. B. Aenderung des Schmelzpunktes, oder der Farbe. Ein Beispiel für letzteres ist das Kupfersulfat, welches bei 100°, wo es noch 1 Mol. H_2O enthält, noch blau, bei 200°, wo es wasserfrei ist, weiss ist.

Nach MÜLLER-ERZBACH (216) stellen sich bei der Verwitterung von krystallwasserhaltigen Salzen constante Dampfspannungen ein; NEUMANN (217) und KRAUT (218) konnten dies jedoch beim Kupfervitriol sowie beim Schwerspath nicht beobachten. Wie MÜLLER-ERZBACH constatirte, sind diese Dampfspannungen nicht bloss bei den verschiedenen Salzen, sondern auch bei der Abgabe verschieden fest gebundener Wassermoleküle aus ein und demselben Salze verschieden. Je grösser die Contraction bei der Verbindung von Körpern mit Krystallwasser ist, um so geringere Dampftension besitzt dasselbe (143).

Derjenige Theil des Krystallwassers, welcher fester gebunden ist, und der, wenn er abgegeben ist, die Eigenschaften der zugehörigen Substanz mehr zu ändern befähigt ist, als der übrige Theil, heisst Constitutions- oder Halhydratwasser. LASPEYRES hält diese Unterscheidung für unnöthig (219), und nach NORDENSKJÖLD (220) wird der Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform überschätzt. Nach CLARKE (221) unterscheidet sich das gewöhnliche Krystallwasser von dem Constitutionswasser dadurch, dass bei Bindung des ersteren die

ganze Condensation nur auf Kosten des Wassers, bei Bindung des letzteren auf Kosten des ganzen neuentstandenen Moleküls sich erstreckt, Beobachtungen, welche sich aus dem Vergleich der Molekularvolumina von Salzen und Basen in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande ergeben. Nach CHURCH (222) giebt es 3 Arten von Hydraten:

1. Kryohydrate. Diese können ihr Krystallwasser nur bei niedriger Temperatur festhalten.

2. Hygrohydrate. Diese geben dasselbe an trockner Luft ab.

3. Barohydrate. Sie behalten ihr Krystallwasser nur unter Atmosphärendruck.

Nimmt man an, dass die wasserfreien Salze sich bei der Wasseraufnahme nicht verdichten, so muss das aufgenommene Wasser einen dichteren Zustand besitzen, als wenn es ungebunden ist. Und zwar beträgt die Dichtezunahme $\frac{6}{5}$ oder $\frac{4}{3}$, was aus der Bestimmung der Dichte der wasserfreien und wasserhaltigen Salze, sowie der wässrigen Salzlösungen hervorgeht (223). Die Dichte des gebundenen Wassers zu 1·2 angenommen, sind die Dichten der Salzlösungen den aufgelösten Mengen der wasserhaltigen Salze proportional; sie sind demnach abhängig von der Menge des wasserfreien Salzes, der des gebundenen und nicht gebundenen Wassers und von der geringen Contraction beim Verdünnen mit Wasser. Der Condensationscoëfficient $\frac{4}{3}$ gilt für die Sulfate des Eisens, Zinks, Kupfers, Magnesiums, Mangans, Schwefelsäuremonohydrat. Das zweite Molekül H_2O wird von Schwefelsäure mit der Dichte $\frac{6}{5}$ aufgenommen (223, 224).

Das in der Natur vorkommende Wasser.*)

Als die Erde noch in feurig-flüssigem Zustande war, befand sich alles Wasser als Dampf in der die Erde umgebenden Atmosphäre. Nach Bildung einer festen Erdkruste condensirte sich auch der Wasserdampf, und das Wasser sammelte sich in Folge seiner Schwere an den tiefsten Stellen der Erdoberfläche. Von hier aus verdunstet es bei allen Temperaturen, auch unter 0°, und erscheint dann wieder als Nebel, Thau, Wolken, Regen, Reif etc. im verdichteten Zustande.

Bei dem ungeheuren Lösungsvermögen des Wassers für eine unübersehbare Anzahl von Stoffen ist das Wasser in der Natur nie rein. Von diesem Gesichtspunkte aus und unter Berücksichtigung des Vorkommens und der Verwendung des Wassers unterscheidet man Meteorwasser, Quell- und Flusswasser, Brunnenwasser, Mineral- und Salzwasser, Meerwasser.

*) 1) F. FISCHER, Chemische Technologie des Wassers, Braunschweig. 2) REICHHARDT, Archiv f. Pharm. 206, pag. 193. 3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1871, pag. 262. 4) MARGGRAF, Chym. Schriften, Berlin 1768, Bd. 1, pag. 275. 5) SMITH, Jahresb. d. Chem. 1851, pag. 649; 1858, pag. 107. 6) LUDWIG, Natürliche Gewässer, pag. 24. 7) MEYRAC, DINGL. polyt. Journ. 1851, 121, pag. 159. 8) BINEAU, Ann. chim. phys. 1854, 42, pag. 428 bis 484. 9) CARIUS, Ann. Chem. 174, pag. 31; DINGL. polyt. Journ. 1874, 214, pag. 258; 1877, Bd. 224, pag. 230. 10) FÉCAMP, Jahresb. d. Chem. 1852, pag. 752. 11) Chem. Centralbl. 1859, pag. 925 u. 944. 12) TISSANDIER, Compt. rend. 80, pag. 58; 82, pag. 388. 13) EHRENBERG, Jahresb. d. Chem. 1850, pag. 826; 1851, pag. 882. 14) DINGL. polyt. Journ. 1874, Bd. 212, pag. 75. 15) SENFT, DINGL. polyt. Journ. 1877, Bd. 223, pag. 648. 16) HOUZEAU, DINGL. polyt. Journ. 1877, Bd. 223, pag. 549. 17) PISANI, Jahresb. d. Chem. 1855, pag. 830. 18) HUNTER, Jahresb. d. Chem 1869, pag. 1278. 19) JACOBSEN, DINGL.

Meteorwasser.

Die atmosphärische Luft giebt ihren Gehalt an Wasser in Form von Thau, bezw. wenn die Temperatur unter 0° ist, von Reif ab, sobald nach Sonnenuntergang sich die Gegenstände auf der Erde unter den Thaupunkt, d. h. unter die Temperatur abkühlen, bei welcher die Luft mit dem vorhandenen Wasser gesättigt sein würde. Der gleichen Erscheinung verdanken die Nebel und Wolken ihre Entstehung. Sie bestehen aus kleinen, von der gesättigten Luft abgegebenen Wassertröpfchen, die, dem Gesetz der Schwere folgend, langsam herniederfallen und wenn sie nicht von den tieferen Luftschichten, falls diese wärmer, daher noch nicht gesättigt sind, in Dampfform aufgenommen werden, Regen, bezw. Schnee und Hagel erzeugen (1).

Der grösste Theil dieses Meteorwassers verdunstet wieder in die Atmosphäre. Wie DALTON, ARAGO, MÖLLENDORFF u. a. an vielen grossen Flüssen festgestellt haben, führen letztere etwa 33 bis höchstens 53 $\%$ des Niederschlagswassers dem Meere zu. Auch dort, wo sich das Wasser in Anlagen, z. B. in Drainanlagen sammelt, fliessen bei Thonboden nur ca. 40 $\%$, bei Lehmboden 58 $\%$ unterirdisch ab, das Uebrige verdunstet (1).

Von den vom Meteorwasser gelösten Körpern sind zuerst die Bestandtheile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff, sowie Kohlensäure zu nennen. Der Gehalt an diesen überschreitet nie $\frac{1}{100}$ des Volums des Meteorwassers, und ist in erster Reihe von der Temperatur abhängig. Verschiedene Beobachtungen haben ergeben, dass diese Gase im Verhältniss ihrer Absorptionscoëfficienten (s. o.) im Niederschlagswasser gelöst sind. So erhielt BAUMERT (1) aus einem Regenwasser 64·47 Vol. Stickstoff, 33·76 Vol. Sauerstoff, 1·77 Vol. Kohlensäure. REICHHARDT (1, 2) fand in einem Liter Schneewasser 22·2 Cbcm. Gas, bestehend aus:

Sauerstoff	29·1
Stickstoff	64·2
Kohlensäure	6·7.

Regenwasser, im Januar bei 4° aufgefangen (I), gab 32·4 Cbcm.; im Juni bei 15° gesammelt (II) nur 24·9 Cbcm., desgleichen nach längerem Regen (III) 26·9 Cbcm. Gas. Dasselbe bestand aus

	I	II	VI	IV
Sauerstoff	31·8	27·0	13·3	22·0
Stickstoff	61·5	64·2	72·6	64·8
Kohlensäure	6·7	8·8	14·1	13·2

Das letztere Wasser (III) enthielt nach sechstägigem Stehen an der Luft noch 22·4 Cbcm. Gas, welches nach IV zusammengesetzt war (1).

Von anderen Körpern fand MEISSNER im Gewitterregen Wasserstoffsuperoxyd, was von STRUVE und GOPPELSRÖDER (3) bestätigt wurde.

---

polit. Journ. 1877, Bd. 223, pag. 330. 20) LEONHADT, Chym. Wörterbuch, Leipz. 1798, Bd. 7, pag. 76. 21) V. MEYER u. TREADWELL, Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 3000. 22) CLARK, Repertory of Patent Inventions 1841; Jahresb. f. Chem. 1850, pag. 608. 23) WILSON, Ann. Chem. 119, pag. 318. 24) BOUTRON u. BOUDET, Chem. Centralbl. 1855, pag. 343; Hydrotimétrie par BOUTRON et BOUDET, Libr. MASSON, Paris. 25) MILLER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1865, pag. 459. 26) CHAPMAN, Zeitschr. f. anal. Chem. 1868, pag. 478. 27) FRANKLAND, Journ. of the Chem. soc. Ser. 2, Vol. 6, pag. 77. 28) TROMMSDORFF, Zeitschr. f. anal. Chem. 1869, pag. 357. 29) WILDENSTEIN, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 323. 30) TROMMSDORFF, Zeitschr. f. anal. Chem. 8, pag. 340. 31) TROMMSDORFF, Zeitschr. f. anal. Chem. 1869 (8), pag. 358 u. 1870 (9), pag. 168. 32) PREUSSE u. TIEMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1878 (9),

Das Vorkommen organischer Stoffe im Regenwasser wurde zuerst von MARGGRAF constatirt (4). Viel später fand SMITH im Regenwasser von Manchester ölige Substanzen (5), dann auch thierische Zersetzungsprodukte. Er kam im Laufe seiner Untersuchungen zu dem Ergebniss, dass etwa 1 $\frac{0}{0}$ des Gewichts der verbrannten Kohlen als Kohle- und Theersubstanz in die Atmosphäre und damit ins Regenwasser gelangt (1). Auch VOGEL, BOUSSINGAULT, EHRENBERG u. a. stellten die Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Substanzen im Regen fest, CHATIN fand darin Ulminsäure (6).

Eingehende Untersuchungen über den Gehalt des Regenwassers an organischen Stoffen und Stickstoffverbindungen sind von der Rivers Pollution Commission gemacht (VI, Report 17—32).

Ein Beispiel aus diesen giebt folgende Tabelle. Aus derselben geht hervor, dass ein Liter Meteorwasser 1·95 bis 4·5, im Mittel 2·64 Milligrm. Kohlenstoff und 0·26 bis 1·96, im Durchschnitt 0·76 Milligrm. Stickstoff in Form von organischen Stoffen enthielt.

Thau und Reif	Organisch. Kohlenstoff	Organischer Stickstoff	Ammoniak	Stickstoff als Nitrate u. Nitrite	Gesammt. Stickstoff	Chlor	Härtegrad	Gesammtrückstand
1869								
12. Mai bis 7. Juni	2·14	0·52	1·94	0·49	2·61	6·0	1·1	54·2
17. Juli bis 24. Aug.	3·17	0·85	1·40	0·50	2·50	5·5	2·0	62·0
September	2·68	0·57	2·10	0·32	2·62	8·0	1·9	80·0
6. u. 7. October	1·97	0·73	1·30	0·00	1·80	3·5	1·9	32·0
10. bis 12. October	2·07	0·46	2·60	0·00	2·60	3·5	1·3	41·6
17. u. 18. Nov.	1·95	0·26	1·70	0·00	1·66	5·3	1·3	45·0
1870								
April	4·50	1·96	2·80	0·28	4·55	5·5	1·1	26·4
Durchschnitt	2·64	0·76	1·98	0·23	2·62	5·3	1·5	48·7

Das im Meteorwasser vorkommende Ammoniak, zuerst von LIEBIG (1826) gefunden, stammt von Fäulnisprocessen her, denen stickstoffhaltige, organische Substanzen in der Erde unterworfen sind. Daher ist das Regenwasser in Städten und überhaupt in grösseren Orten, deren Untergrund grössere Mengen thierischer und menschlicher Abfallstoffe enthält, immer ammoniakreicher und von grösserem Gehalt an Verunreinigungen, als an von Wohnungen etc. entfernteren Orten.

Die im Meteorwasser vorkommende Menge Ammoniak ist auch abhängig von der Temperatur.

Nächst LIEBIG constatirte MEYRAC (7) das Vorkommen des Ammoniaks neben organischen Stoffen im Regenwasser. BINEAU (8) machte 1852 und 1853 quantitative Versuche zu verschiedenen Jahreszeiten. Er fand im Regenwasser im

pag. 627. 33) FELDHAUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1862 (1), pag. 426. 34) KUBEL, Journ. f. prakt. Chem. 102, pag. 229. 35) Zeitschr. f. anal. Chem. 1870 (9), pag. 24. 36) MARX, Zeitschr. f. anal. Chem. 1868 (7), pag. 412. 37) TROMMSDORFF, Zeitschr. f. anal. Chem. 1870 (9), pag. 171. 38) ROCHLEDER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 20. 39) FLECK, Journ. f. prakt. Chem. (2) 4, pag. 364. 40) WANKLYN, CHAPMAN, SMITH, Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 591. 41) FRANKLAND u. ARMSTRONG, Zeitschr. f. anal. Chem. 1869, pag. 488. 42) WOLFF, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reiches 1882, pag. 64. 43) Ibidem 1884, Beilage zum Augustheft. 44) HERZFELDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 2618. 45) DITTMAR u. ROBINSON, Chem. News 1877, Vol. 36, pag. 26. 46) SCHOTTLER, Zeitschr. f. anal. Chemie XVI, pag. 360. 47) TIDY, Journ. Chem. soc. 1879, pag. 66.

Winter 1853 16·3, im Frühling 12·1, im Sommer 3·1, im Herbst 4·0, im Mittel 6·8 Milligrm. Ammoniak.

Das zuerst fallende Regenwasser enthält die Hauptmengen des Ammoniaks. Nach BOUSSINGAULT (1) enthielt ein Regenwasser im Liter bei

20 bis 30 Millim.	Regenhöhe	0·40 Milligrm. Ammoniak
15 „ 20 „	„	0·41 „ „
10 „ 25 „	„	0·45 „ „
5 „ 10 „	„	0·45 „ „
1 „ 5 „	„	0·70 „ „
0·5 „ 1 „	„	1·21 „ „
0 „ 0·5 „	„	3·11 „ „

Bei einem andern Versuche zeigten 9·55 Liter Regenwasser, welche in 5 Portionen aufgefangen wurden, folgenden Ammoniakgehalt:

Aufgefangen	Ammoniak
1·0 Liter	6·59 Milligrm
1·0 „	3·07 „
2·0 „	1·40 „
2·0 „	0·39 „
3·55 „	0·36 „

Der Gehalt des Hagelwassers an Ammoniak, von MÈNE, BOUSSINGAULT, REICHARDT in verschiedenen Jahren gemessen, schwankte zwischen 1 bis 3·2 Milligrm. pro Liter.

Nebelwasser enthielt nach BOUSSINGAULT 2·5 bis 138 Milligrm. NH_3, Gletschereis nach HORSFORD 10 Milligrm. im Liter. Im Thau fand derselbe Forscher 1 bis 6 Milligrm. Ammoniak, LEVY 6·7 Milligrm.

Im Reif kommt nach BINEAU Ammoniak in Mengen bis zu 70 Milligrm. vor.

Salpetrige Säure kommt im Regenwasser regelmässig vor (SCHÖNBEIN), desgleichen Salpetersäure (BOUSSINGAULT). Während aber der Ammoniakgehalt im Sommer kleiner ist, ist der Salpetersäuregehalt grösser. Ein Beispiel dafür giebt die Analyse eines von BOBIERRE (1) 1863 in Nantes in 47 Metern Höhe (I) und in 7 Metern (II) aufgefangenen Regenwassers. Die Tabelle, die auch über die Mengen des aufgefundenen Chlornatriums Rechenschaft giebt, zeigt zugleich, dass das bei niederer Höhe gesammelte Wasser ammoniakreicher war, als das andere, ein Umstand, der sich daraus erklärt, dass das Ammoniak vom Boden aufsteigt.

1883	Ammoniak		Salpetersäure		Chlornatrium	
	I	II	I	II	I	II
Januar	5·23	6·70	5·79	3·20	14·1	8·4
Februar	4·61	5·90	—	—	15·1	10·0
März	1·88	8·62	7·12	5·98	16·1	11·9
April	1·84	6·86	2·31	1·81	7·3	9·2
Mai	0·75	4·64	3·50	2·00	5·0	9·4
Juni	2·22	3·97	13·22	10·24	15·0	17·4
Juli	0·27	2·70	—	—	—	—
August	0·26	2·11	15·52	16·00	14·8	19·3
September	1·43	5·51	10·00	5·72	11·2	14·8
October	1·69	4·29	4·99	3·20	12·0	9·0
November	0·59	4·48	6·28	5·57	22·8	26·1
Dezember	3·18	15·67	4·89	3·10	21·6	16·3
Im Durchschnitt	2·00	5·94	7·36	5·68	14·0	13·8

Die Salpetersäure im Regenwasser verdankt ihre Entstehung ebenfalls, wie das Ammoniak, den stickstoffhaltigen organischen Stoffen in der Erde. Die früheren Ansichten, sie entstehe aus dem Stickstoff der Luft durch Ozon oder bilde sich beim Verdunsten des Wassers an der Luft, sind von CARIUS (9) und BERTHELOT (1) widerlegt worden. Die Menge, welche aus den elektrischen Entladungen in der Luft entsteht, ist sehr gering. — Wie das Ammoniak, findet sich daher auch die Salpetersäure an bewohnten Orten in grösserer Menge, als in grösseren Entfernungen von diesen.

Die Anwesenheit von Kochsalz im Regenwasser constatirte zuerst MARGGRAF 1750 (4). Dann wies LIEBIG dasselbe im Giessener Regenwasser nach. Nach verschiedenen anderen Versuchen, namentlich denen der englischen Commission (s. o.), schwankte der Kochsalzgehalt an verschiedenen Orten zwischen 0 und 950 Milligrm. Kochsalz pro Liter.

Neben Chlornatrium fand FÉCAMP (10) im Schnee- und Regenwasser noch folgende Stoffe im Liter.

	Schnee	Regen
Chlornatrium	17·0 Milligrm.	11·4 Milligrm.
Ammoniumcarbonat	1·3 „	1·7 „
Ammoniumnitrat	1·5 „	1·9 „
Natriumsulfat	15·6 „	10·1 „
Calciumsulfat	0·9 „	0·9 „
Organische Stoffe	23·8 „	24·9 „
Chlormagnesium	Spuren	Spuren
Jodalkali	„	„
Bromalkali	„	„
Magnesiumsulfat	„	„
Chlorkalium	—	„
Schwefelwasserstoff	—	„

Während, wie CHATIN (1) behauptet, jedes Regenwasser Jod enthält, wurde dies von anderer Seite vielfach bestritten (11).

Von anderen im Meteorwasser vorkommenden Stoffen wurden noch mannigfache gefunden, z. B. Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure etc. Jedoch war deren Anwesenheit nur durch örtliche Verhältnisse, wie Vulkane, Hüttenwerke, Fabriken etc. bedingt.

Der im Regenwasser enthaltene organische Staub besteht aus Organismen und Sporen derselben, desshalb nimmt das erstere beim Stehen an der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, einen üblen Geruch an, indem sich die Organismen entwickeln und vermehren: das Wasser wird »faulig«. TISSANDIER (12) stellte fest, dass 1 Liter auf dem flachen Lande gesammeltes Schneewasser beim Verdunsten bei 100° einen Rückstand von 48 bis 104 Milligrm. hinterliess in Form eines unfühlbaren grauen Pulvers, dessen organische, kohlenstoffreiche Bestandtheile lebhaft verbrannten. Die Aschenmenge betrug 61 § und enthielt namentlich Eisen, woraus TISSANDIER schliesst, der im Meteorwasser enthaltene Staub sei kosmischen Ursprungs (1).

Der rothe Schnee und Regen, wie er mehrfach in der Schweiz beobachtet wurde, enthielt nach EHRENBERG (13) Passatstaub, der sogen. Schwefelregen grosse Mengen von Blüthenstaub.

Quell- und Brunnenwasser.

Das Meteorwasser, welches nicht wieder in der Atmosphäre verdunstet, tritt in den Boden, wo es sich mit dem aus den Flüssen in das Erdreich sickernden Wasser vereinigt. Hier aber wird diesem Eindringen durch für Wasser undurchlässige Schichten, wie Gesteine, Thonboden etc. bald eine Grenze gesetzt. Dasselbe sammelt sich nun entweder in einem eigens zu diesem Zwecke gegrabenen Schachte, oder es tritt als Quelle wieder zu Tage, indem es sich an den Abhängen der Höhen einen Abfluss von der undurchdringbaren Erdschicht zu verschaffen sucht.

Nach der Natur der Erdschichten, mit denen ein Brunnen- oder Quellwasser in Berührung gekommen ist, richtet sich die Art der Verunreinigungen. (PLINIUS: *Tales sunt aque, quales terrae, per quas fluunt.*

Sauerstoff ist in diesen Wässern nur in ganz geringer Menge enthalten, da das eindringende Meteorwasser denselben zur Oxydation der organischen Stoffe im Boden abgiebt, und viele anorganische Verbindungen im letzteren, wie Eisen- und Manganoxydul-Verbindungen denselben absorbiren.

Da die Erde kein Absorptionsmittel für den Stickstoff enthält, letzterer auch aus den Fäulnissprocessen Zutritt zum Quell- und Brunnenwasser hat, so ist sein Vorkommen in letzterem auch unzweifelhaft. Bei einigen Quellen steigt der Stickstoffgehalt sogar bis zu 18%, eine Menge, die sich nur dadurch erklären lässt, dass die in Gebirgsspalten niedersinkenden Meteorwässer atmosphärische Luft mechanisch mit sich fortnehmen, die nach Abgabe eines Theils des Sauerstoffs in Folge des verminderten Druckes aus den Quellen wieder in grossen Blasen entweicht (F. FISCHER).

Kohlensäure kommt im gebundenen, halbgebundenen und freien Zustande, d. h. mit Metallen einfache Carbonate oder mit letzteren Bicarbonate bildend, welche beim Kochen einen Theil der Kohlensäure wieder abgeben, — oder in gasförmigem Zustande in Wasser gelöst, vor.

Die Kohlensäure des Quell- und Brunnenwassers ist hauptsächlich das Produkt der Fäulnis und Verwesung im Erdboden, wenn auch der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre ebenfalls in Betracht gezogen werden muss. Da das Gas in Verbindung mit Wasser ein gutes Lösungsmittel für viele Carbonate ist, so z. B. für die des Calciums, Magnesiums, Mangans und Eisens, auch letztere dadurch in leicht lösliche Bicarbonate übergeführt werden, so wird auch der grösste Theil der Kohlensäure zu diesem Zwecke verbraucht, so dass nur ein verhältnissmässig geringer Theil in Gasform im Wasser vorhanden sein wird.

Die übrigen Bestandtheile des Quell- und Brunnenwassers hängen in noch höherem Maasse von der Bodenbeschaffenheit ab. Ist letztere derartig, dass die Erdschicht keine, oder wenig wasserlösliche Stoffe enthält, so wird auch das Wasser nichts oder wenig von ihnen aufnehmen können. Enthält umgekehrt der Boden leichtlösliche Stoffe, namentlich für kohlensäurehaltiges Wasser, so wird letzteres so viel von diesen aufnehmen, als es die Verhältnisse gestatten. Daher stammt der Gehalt solchen Wassers an kohlensaurem Calcium, schwefelsaurem Calcium, schwefelsaurer Magnesia, Chlormagnesium und Chlornatrium. Viele an und für sich leicht lösliche Stoffe giebt aber der Boden oft gar nicht oder nur in verschwindenden Mengen an das Wasser ab, was seinen Grund darin hat, dass das Absorptionsvermögen des lockern Erdbodens für diese Verbindungen grösser ist, als die Aufnahmefähigkeit des Wassers für sie.

Die Menge der gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, namentlich des doppelt kohlensauren und schwefelsauren Calciums, bedingt die Härte des Wassers. Je weniger das Wasser von diesen gelöst enthält, um so weicher ist es. Das harte Wasser unterscheidet sich von dem weichen Wasser dadurch, dass es sich beim Kochen, auch schon beim Stehen an der Luft, trübt, was seine Ursache in der Entbindung von Kohlensäure und Umwandlung des Calciumbicarbonats in das neutrale kohlensaure Calcium hat. Aus diesem Grunde schmeckt auch abgestandenes Brunnenwasser fade, und in unverschlossenen Gefässen an der Luft setzt es beim Stehen das letztgenannte Salz als trübe Fällung ab. Mit Seife giebt hartes Wasser keinen Schaum, da die Seife von den gelösten Salzen zersetzt wird; es giebt mit einer alkoholischen Seifelösung versetzt eine Trübung, Eigenschaften, die es untauglich zum Waschen machen.

Auf ähnliche Erscheinungen ist auch die Bildung von Kesselstein zurückzuführen. Diese wird namentlich durch das schwefelsaure Calcium herbeigeführt. Das Calciumcarbonat allein giebt nur eine pulvrige, schlammige Abscheidung, während das Sulfat das Innere der Kessel mit einer festen Krystallkruste überzieht.

Auch zum Kochen von Hülsenfrüchten eignet sich hartes Wasser nicht. Die bei dieser Operation sich ausscheidenden Kalksalze überziehen nämlich die Frucht mit einer Schicht und verhindern so die weitere Einwirkung des heissen Wassers.

Die Temperatur der Brunnen- und Quellwässer ist im Allgemeinen die mittlere Erdtemperatur der Gegend, d. h. die Temperatur der Erdschicht, auf welche der Temperaturwechsel keinen Einfluss hat (GRAHAM-OTTO).

Nach den Untersuchungen der »Rivers Pollution Commission« liefern ältere Formationen reineres Wasser als jüngere, Dolomit liefert das unreinste Wasser. Die guten Quell- und Brunnenwässer enthalten weniger organische stickstoffhaltige Substanzen, als Regenwasser, dagegen ist der Gehalt an in Form von Nitriten und Nitraten vorhandenem Stickstoff grösser. Chlor ist zwischen 10 und 50 Milligrm. vorhanden. Wasser aus Dolomit ist das härteste, aus Granit das weichste (1).

Beispiele von gutem Quell- und Brunnenwasser zeigt folgende Tabelle einer von SCHNEIDER 1864 ausgeführten Analyse (14).

Bestandtheile	Stixensteiner Quelle	Kaiser-brunnen	Bestandtheile	Stixensteiner Quelle	Kaiser-brunnen
Kieselsäure . . .	2·5	1·8	Gesammte Kohlens. .	93·0	138·9
Kalk	64·9	60·9	Gebundene Kohlens.	85·4	110·1
Magnesia	17·2	8·8	Freie Kohlensäure .	7·6	28·8
Kali	10·0	0·6	Organische Substanz	6·0	4·2
Natron	10·0	2·1	Glührückstand . .	254·0	34·5
Schwefelsäure . .	18·7	6·0	Härtegrade . . .	12·9	7·3
Chlor	2·0	0·9			

Ammoniak und Salpetersäure nicht bestimmbar.

Neben den bisher genannten Bestandtheilen des Quell- und Brunnenwassers kommen die Zersetzungsprodukte organischer Stoffe thierischen und pflanzlichen Ursprungs in Betracht.

Die bei der Zersetzung von Pflanzensubstanzen auftretenden humussauren Alkalien gehen bei genügendem Luftzutritt erst in ulminsaure, dann in huminsaure Salze, schliesslich in Carbonate über. Bei mangelhaftem Luftzutritt dagegen entstehen geïnsaure Verbindungen, welche, wie die humussauren, die Eigenschaft haben, Mineralien zu lösen bezw. zu zersetzen (15). Neben diesen Stoffen hat man auch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. s. w. nachweisen können.

Wichtiger noch ist die Gegenwart oder Abwesenheit thierischer Zersetzungsprodukte für ein Wasser, namentlich der menschlichen Fäces.

Kommen grössere Mengen derselben in Verbindung mit anderen thierischen Abfallprodukten in den Boden, so zerfallen sie unter dem Einfluss der Temperatur und der niederen Organismen in wenig bekannte Zwischenprodukte, aus denen sich unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs Kohlensäure, Ammoniak, dann salpetrige und Salpetersäure bilden. Die Phosphate, Kalisalze, die stickstoffhaltigen organischen Substanzen und das Ammoniak werden vom Boden grösstentheils zurückgehalten und den Pflanzenwurzeln zugeführt, die Chloride, Nitrate und Sulfate dagegen gelangen in die Quellen und Brunnen. Wo der Boden jedoch nicht bepflanzt ist, ferner wegen Mangels an Luft keine hinreichende Oxydation der organischen Stoffe erfolgen kann, und wenn der Boden nicht mehr absorptionsfähig genug ist, führt das Wasser auch Ammoniak und die in der Zersetzung begriffenen organischen Stoffe in die Quellen und Brunnen. — Je entfernter daher ein Wasser von bewohnten Orten aus der Erde quillt, desto reiner ist es nach der eben behandelten Seite hin (F. FISCHER).

Flusswasser.

Das Flusswasser hat in vieler Beziehung eine andere Beschaffenheit, als die schon behandelten Wässer.

Vom Regenwasser unterscheidet es sich durch seinen geringeren Ammoniakgehalt. Letzterer erklärt sich einerseits aus der Absorptionsfähigkeit des Bodens, andererseits daraus, dass nach HOUZEAU (16) jedes ammoniakhaltige Wasser, dem Tageslicht ausgesetzt, das Ammoniak grösstentheils abgiebt.

Die organischen Stoffe sind wahrscheinlich vorwiegend vegetabilischer Natur, was daraus zu schliessen ist, dass sie im Verhältniss zum Kohlenstoff wenig Stickstoff haben.

Die Nitrate sind spärlich vertreten, was von der sehr langsam vor sich gehenden Oxydation der organischen Stoffe in den Wasserläufen herrührt.

Kalk und Magnesia finden sich in den Flüssen als doppelt-kohlensaure Salze, als Sulfate und Chloride, als welch' letztere beiden die Alkalien vorkommen, Organische Stoffe sind, wie ganz natürlich, sehr reichlich vorhanden.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Zusammensetzung des Flusswassers je nach Jahreszeit, Wasserstand, dem Einfluss städtischer Canalwässer etc. verschieden ist.

Beifolgende Tabelle giebt ein Bild von der Zusammensetzung einiger Flüsse.

1 Liter enthält in Milligrammen:

	Rhein	Donau	Weichsel	Main	Seine
Kohlensaurer Kalk	135·6	83·7	119·4	75·5	174
Kohlensaure Magnesia	5·0	15·0	19·0	48·1	62
Schwefelsaurer Kalk	14·7	2·9	10·3	83·0	39
Schwefelsaure Magnesia	0	13·7	12·0	—	—
Schwefelsaures Kali	0	—	1·3	—	—
Schwefelsaures Natron	13·5	2·0	—	3·9	17
Chlornatrium	2·0	Spur	7·0	6·9	25 (Chlornatrium und Chlormagnesium)
Chlormagnesium	0	0	—	8·9	
Salpeters. Kalk und Magnesia	3·8	—	—	—	—
Salpetersaure Alkalien	—	—	—	—	Spur
Kieselsäure	48·8	4·9	8·0	4·4	14 (Kieselsäure und Eisenoxyd und Thonerde)
Eisenoxyd und Thonerde	11·3	2·0	1·1	1·2	
Organische Stoffe	—	—	22·4	8·0	—
Gesammtrückstand	—	—	203·5	240·0	331

Das Wasser selbst ist durchgehend weicher, als das Quellwasser, da die Flüsse fortwährend an der Luft Kohlensäure abgeben und kohlensauren Kalk absetzen. Ihr Geschmack ist daher auch fade. Dazu kommt noch, dass auch den Flüssen, die aus harten Quellwässern kommen, weiche Quellwässer zufliessen, wodurch namentlich der Gehalt an schwefelsaurem Calcium herabgedrückt wird. So haben die Quellen des Elms anfangs einen so grossen Gehalt an doppeltkohlensaurem Kalk, dass Pflanzen und andere Gegenstände inkrustirt werden (Bildung von Kalksinter, Duckstein, Tuffstein); je mehr sich aber die aus den Quellen entstehenden Bäche und Flüsse vom Elms entfernen, desto mehr hört jene Eigenthümlichkeit auf; das Wasser wird weicher.

Meerwasser.

Das Meerwasser enthält ca. 3·5% Salze, darunter allein 2·7% Chlornatrium. Daneben finden sich Chlormagnesium, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat; Kohlensaures Calcium sowie Kaliverbindungen finden sich fast immer nur in Spuren, nur gegen die Küsten zu ist das Vorkommen derselben reichlicher. Noch seltener kommt Magnesiumcarbonat vor. Von Brom findet sich mehr, als von Jod; Ammoniak, Nitrate und Nitrite, organische stickstoffhaltige Stoffe sind in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden. Spurenweise kommen noch vor Kieselsäure, Eisen, Phosphorsäure, Fluor, Lithium, Mangan, Barium, Strontium, Silber.

PISANI (17) fand bei zwei Versuchen in 1 Liter Wasser aus dem Bosporus 23·99 Cbcm. und 22·27 Cbcm. Gas, welches bestand aus:

	I	II
Kohlensäure	33·22 Vol.	27·10 Vol.
Sauerstoff	21·00 „	24·20 „
Stickstoff	45·78 „	48·70 „

HUNTER (18) machte ähnliche Erfahrungen an Wasser aus dem atlantischen Ocean. JACOBSEN (19) beobachtete, dass sich aus Meerwasser auch bei starkem Erhitzen im Vacuum die Kohlensäure nur allmählich und unvollständig entfernt, was er durch die Gegenwart von Chlormagnesium und Calciumcarbonat erklärt. Er wies experimentell nach, dass jede Lösung dieser beiden Salze beim Kochen kein kohlensaures Calcium abscheidet, vielmehr die zu dessen Lösung erforderliche Menge Kohlensäure zurückhält.

Die folgende Tabelle zeigt die Analysen einiger Meerwässer (F. FISCHER).

Meer	Gramm im Liter											
	Specifisches Gewicht	Gesammtrückstand	Chlornatrium	Chlorkalium	Chlormagnesium	Kohlensaures Calcium	Kohlensaures Magnesium	Schwefelsaures Magnesium	Schwefelsaures Kalium	Schwefelsaures Calcium	Bromnatrium	Brommagnesium
Atlantischer Ocean	1·0244	35·59	27·56	—	3·33	—	—	0·61	1·72	2·05	0·33	—
Schwarzes Meer	—	17·66	14·02	0·19	1·30	0·36	0·21	0·47	—	0·11	—	0·01
Caspisches Meer	—	14·00	8·95	6·51	—	0·37	0·21	3·26	—	5·59	—	—
Ostsee	1·0047	6·67	51·5	0·07	0·65	0·05	0·10	0·35	—	0·28	Spur	—

Mineralwässer.

Im weitesten Sinne des Wortes sind alle Wässer bis auf das Regenwasser Mineralwässer. Im Allgemeinen versteht man unter diesen jedoch nur solche, welche wegen gewisser Bestandtheile irgend eine heilkräftige, bezw. erfrischende

Wirkung auf den Organismus ausüben. Ist die Temperatur der Wässer höher, als der mittleren Jahrestemperatur der Gegend entspricht, so heissen sie Thermen oder Thermalwasser.

Die verschiedenen gelösten Bestandtheile der Mineralwässer kommen auf den schon bei den anderen Arten von Wasser beschriebenen Wegen in dasselbe. Nur spielt hier noch die Kohlensäure eine wichtige Rolle; denn bilden sich Mineralwässer an den Stellen im Erdinnern, auf denen grosse Kohlensäureanhäufungen sich befinden oder sich Kohlensäure entwickelt, so nimmt das Wasser mit der unter Druck und oft auch hohen Temperatur gelösten Kohlensäure auch solche Substanzen auf, die das Wasser an und für sich nicht gelöst hätte.

Wenngleich eine durchgreifende Eintheilung der Mineralwässer noch nicht vorhanden ist, theilt man sie nach den Bestandtheilen ein, wegen deren sie Anwendung finden. Man hat in erster Reihe die Gruppe der Säuerlinge. Es sind dies Wässer, welche einen grossen Gehalt an Kohlensäure, einen ganz geringen an Salzen, wie an Chlornatrium und kohlensaurem Natron, haben. Zu ihnen gehören alle Luxuswässer.

Die alkalischen Wässer, Natronwässer. Diese finden sich nicht wie die ersteren nur kalt, sondern auch warm (Bilin, Ems). Ihr Hauptbestandtheil ist kohlensaures Natron, daneben finden sich Kochsalz, schwefelsaures Natron u. a. Je nachdem in den alkalischen Wässern ein anderes Salz das kohlensaure Natrium überwiegt, unterscheidet man Glaubersalzwasser (Marienbad, Eger), Kochsalzwasser (Kissingen, Wiesbaden), Bitterwasser (Püllna, Friedrichshall). Die alkalisch-salinischen Wässer von Teplitz und Karlsbad enthalten zu ungefähr gleichwerthigen Mengen kohlensaures Natron, schwefefelsaures Natron, Kochsalz u. A. Die Stahlwässer, Eisenwässer, haben ihren Namen von ihrem wesentlichsten Bestandtheil, dem Ferrocarbonat, von welchem sie aber höchstens 1 g enthalten (Pyrmont, Spaa). Schwefelwässer sind schwefelwasserstoffhaltige Wässer, in denen bisweilen auch Schwefelalkalien vorkommen; sie sind äusserlich schon durch den Geruch charakterisirt (Aachen). Indifferente Mineralwässer sind warme bis heisse Wässer, die weniger wegen ihres Gehaltes an Salzen, als der hohen Temperatur heilkräftig wirken (Gastein, Pfäfers) (GRAHAM-OTTO).

Ein Beispiel eines analysirten Mineralwassers giebt folgende Tabelle:

	Wiesbaden	
	Kochbrunnen	Wilhelmsheilanstalt Badhaus
Untersucht von	FRESENIUS	FRESENIUS
Temperatur	68·75°	40·14°
Bestandtheile:	Milligramm im Liter	
Schwefelsaures Kalium	—	—
Chlorkalium	145·80	227·77
Schwefelsaures Natrium	—	—
Phosphorsaures Natrium	0·52	—
Salpetersaures Natrium	—	—
Natriumcarbonat	—	—
Chlornatrium	6835·31	6731·52
Bromnatrium	3·96	—

	Wiesbaden	
	Kochbrunnen	Wilhelmsheil-anstalt Badhaus
Untersucht von	FRESENIUS	FRESENIUS
Temperatur	68·75°	40·14°
Bestandtheile:	Milligramm im Liter	
Chlorlithium	0·18	9·75
Kohlensaures Ammonium	—	—
Chlorammonium	16·72	15·87
Essigsaures Magnesium	—	—
Kohlensaures Magnesium	12·04	55·81
Chlormagnesium	203·91	125·29
Brommagnesium	—	1·28
Jodmagnesium	—	0·02
Schwefelsaures Calcium	90·22	92·77
Kohlensaures Calcium	418·24	425·32
Phosphorsaures Calcium	—	0·25
Chlorcalcium	471·27	433·71
Schwefelsaures Strontium	—	0·02
Kohlensaures Strontium	—	—
Schwefelsaures Barium	—	0·21
Kohlensaures Eisen	5·60	5·52
Kohlensaures Mangan	0·59	0·96
Thonerde	0·18	—
Phosphorsaures Aluminium	—	0·19
Kieselsäure	60·25	63·17
Kohlensäure, frei	—	334·44
Dieselbe, Cubikcentimeter	200	195·38

Künstliche Darstellung von Mineralwässern[1]).

Geschichtliches. Primitive Versuche zur künstlichen Darstellung von Mineralwässern wurden schon im 16. Jahrhundert gemacht, und zwar soll die Anregung dazu von THURNEISSER 1560 ausgegangen sein. Die Güte der von ihm erzeugten Produkte war aber eine sehr zweifelhafte. Ein bedeutender Fortschritt trat mit den Arbeiten VENELS 1750 ein, der gesättigte Lösungen von Kohlensäure durch Vermischen von Soda mit Salzsäure in geschlossenen Gefässen darstellte. PRIESTLEY 1772 leitete direkt Kohlensäure bis zur Sättigung in Wasser. Der Erste aber, der natürliche Mineralwässer auf Grund vorher gemachter Analysen künstlich darstellte und auch Anleitungen darüber veröffentlichte, war BERGMANN 1774. Er constatirte auch als Ursache des erfrischenden Geschmacks der Säuerlinge das »mephitische« Gas (Kohlensäure) (20). MEYER stellte bereits im Jahre 1787 in Stettin grössere Mengen Selterswasser dar und verbesserte die Methoden zur Uebersättigung des Wassers mit Kohlensäure, worauf PAUL 1799 in Paris die erste grosse Mineralwasserfabrik errichtete, in welcher zum ersten Male die Kohlensäure mittelst einer Pumpe in das Wasser gepresst wurde. Von einer rationellen, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhenden technischen Darstellung der Mineralwässer konnte jedoch erst die Rede sein, als FRIEDRICH ADOLF STRUWE 1821 in Dresden die Ergebnisse seiner vieljährigen Versuche in die Praxis übertrug.

Darstellung. Die zur Darstellung von Mineralwässern erforderlichen Stoffe sind: 1. Wasser, 2. Kohlensäure, 3. Chemikalien.

---

[1]) F. FISCHER, Die chemische Technologie des Wassers. — B. HIRSCH, Künstliche Mineralwässer.

1. Das zur Verwendung kommende Wasser muss, wenn es zur Darstellung von Heilwässern dienen soll, vollständig rein sein, man muss es also nicht nur in gewöhnlicher Weise destilliren, sondern auch dafür sorgen, dass es vollständig frei von allen flüchtigen, riechenden und färbenden Substanzen ist. Zur Darstellung von Wässern, die nicht medicinischen Zwecken, sondern nur zur Erfrischung dienen, kann auch ein gutes Trinkwasser genommen werden. Nur muss man eine vollständige Analyse des letzteren in Händen haben, dieselbe im Jahre mehrfach wiederholen und sich bei der Fabrikation danach richten.

2. Bei der Kohlensäure muss ebenfalls auf tadellose Reinheit gesehen werden. Zur Darstellung dienen Dolomit, Magnesit und Marmor. Natriumbicarbonat wird im Grossbetriebe fast gar nicht angewandt, dagegen wird es später vielleicht den Magnesit verdrängen, im Gegensatz zu welchem es immer billiger wird.

Die aus Magnesit dargestellte Kohlensäure ist die reinste. Ausserdem geht ihre Entwicklung bei Anwendung von Schwefelsäure am gleichmässigsten vor sich, und die Füllung nimmt nur ungefähr die Hälfte des Entwicklungsraumes ein. Marmor enthält dagegen manchmal, Dolomit noch häufiger organische Substanzen, in Folge deren die Kohlensäure einen unangenehmen Geruch und Geschmack zeigt, welche selbst durch Kaliumpermanganat oder Kohle nicht vollständig zerstört werden. Ferner beansprucht der Marmor, wenn seine Zersetzung halbwegs vollständig sein soll, Anwendung in Pulverform und während der Reaction wiederholtes Umrühren. Die Kreide zeigt sämmtliche Fehler des Marmors in erhöhtem Maasse, ist also für den vorliegenden Zweck so gut wie unbrauchbar.

Die zur Verwendung kommenden Säuren müssen arsenfrei sein, die Schwefelsäure darf keine schweflige Säure oder Stickoxyde enthalten. Bei Magnesit eignet sich die Verwendung von Schwefelsäure, bei Marmor die von Salzsäure, doch ist zu berücksichtigen, dass die letztere beim Mischen mit Wasser weniger Wärme giebt, als erstere.

Nach den praktischen Erfahrungen verlangt die Darstellung von 10 Thln. gewaschener Kohlensäure

		engl. Schwefelsäure	Salzsäure von 33 %
22 Thle.	Natriumbicarbonat . .	13·2 Thle.	27·8 Thle.
22 bis 22·5 „	Magnesit	25·8 bis 27 „	54 bis 57 „
25 bis 26 „	Dolomit	26 bis 27 „	55 bis 57 „
26·5 „	Marmor	26·5 „	56 „

d. h. zur Darstellung von 1000 Liter gewaschener Kohlensäure sind etwa 4·3 Kgrm. Natriumbicarbonat und 4·3 bis 4·5 Kgrm. Magnesit erforderlich.

Wie schon erwähnt, muss die Kohlensäure vollständig rein sein, sie muss also nach ihrer Entwicklung von allen Beimengungen befreit werden. Zu letzteren gehört vor allen Dingen die Luft in den Apparaten, die vollständig vertrieben werden muss. Etwa mitgerissene Salz- oder Säuretheilchen werden durch Wasser oder Alkali beseitigt. Von Schwefelwasserstoff, einer oftmals vorkommenden Verunreinigung, von bituminösen oder animalischen Riechstoffen befreit man sie, indem man sie entweder durch Eisenoxyd- oder Permanganatlösungen leitet, oder durch lange Schichten von Baumwolle, Schwamm, Bimstein, Kohle, die je nach Bedürfniss mit chemischen Reagentien befeuchtet sind, gehen lässt.

3. Die dem Wasser zuzusetzenden Chemikalien erfordern ebenfalls unbedingte Reinheit.

Von zur Verwendung kommenden Salzen sind folgende die hauptsächlichsten:

Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Cäsium in Verbindung mit Kohlen-, Schwefel-, Phosphorsäure, Brom, Chlor, Jod.

Kalk, Strontian, Baryt in Form ihrer Chlorverbindung, bisweilen auch als kohlensaure Salze.

Magnesia in Verbindung mit Schwefel-, Salz- oder auch, aber seltener, Kohlensäure.

Eisen, Mangan als schwefel- oder salzsaure Oxydulsalze, Eisen auch als solches.

Aluminium in Form von Alaun oder Chloraluminium.

Kieselsäure und Arsen in Verbindung mit Kali oder Natron.

Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung oder Alkaliverbindung.

Salz- und Schwefelsäure zur Austreibung der Kieselsäure aus ihren Salzen

Neben natürlichen Heilwässern werden auch medicinische Wässer hergestellt, die nicht in der Natur vorkommen. Ausser den oben genannten Substanzen braucht man dann noch freies oder kohlensaures Ammoniak, Eisenchlorid, Eisensalmiak, Eisenweinstein, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, pyrophosphorsaures Natron, weinsaures Kali etc.

Wie schon erwähnt, muss der künstlichen Darstellung eines Mineralwassers eine genaue Analyse des letzteren vorhergehen. Nun enthält aber dieselbe Quelle dieselben Bestandtheile zu verschiedenen Zeiten in wechselnden Mengen, oft auch finden sich neue Bestandtheile vor oder fehlen von den früheren einige, Erscheinungen, die, da die Quellen das Produkt der Auslaugung von Erdschichten und Gesteinen sind, der Kohlensäure, erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur ihre Entstehung verdanken. Dem Vorgange STRUWE's folgend, legt man für die künstliche Darstellung eines solchen Mineralwassers eine genau geprüfte Analyse ein für allemal zu Grunde.

Hat man sämmtliche Bestandtheile der Quelle eruirt, so ordnet man sie so, wie sie sich der grössten Wahrscheinlichkeit nach in dem natürlichen Wasser vorfinden. Ein Theil derselben, z. B. die Carbonate von Kalk, Magnesia, Eisen, die Thonerde, Kieselsäure sind in Wasser schwer, bezw. gar nicht löslich. Man vermeidet es deshalb bei der künstlichen Darstellung, dieselben in dieser Form dem Wasser zugegeben. Druck und Kohlensäure würden zwar die Lösung befördern, aber leichter ist es, die betreffende Substanz durch Wechselzersetzung aus verdünnten Lösungen erst innerhalb des Mischgefässes entstehen zu lassen. Dabei ist aber zweierlei zu beachten. Erstens müssen die betreffenden Daten der Analyse umgerechnet werden, und dann ist auf die bei der Reaction entstehenden Nebenprodukte Rücksicht zu nehmen.

Soll z. B. ein natürliches Mineralwasser künstlich dargestellt werden, welches auf den Liter x Grm. kohlensauren Kalks enthält, so erreicht man die Bildung des letzteren durch Zersetzung äquivalenter Mengen eines leicht löslichen Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium mit einem kohlensauren Alkali, z. B. Natriumcarbonat. Nun entsteht dabei aber als Nebenprodukt eine äquivalente Menge Chlornatrium, y Grm. Enthielt nun das natürliche Wasser an und für sich schon Chlornatrium, so braucht für den Fall, dass die Menge desselben gleich y Grm. ist, von diesem nichts mehr zugesetzt zu werden; ist die ursprüngliche Menge aber grösser, so beträgt der Zusatz nur die Differenz zwischen der im natürlichen Wasser gefundenen Menge und y.

Es ist ersichtlich, dass diese Methode nicht immer angewendet werden kann, z. B. in den Fällen, wo y grösser ist, obgleich dies höchst selten vorkommt.

Dann muss man die schwerlöslichen Verbindungen selbst in das Wasser geben. Man verfährt in diesem Falle — es handelt sich zumeist um Kalksulfat und Kalkcarbonat — so, dass man diese Körper durch Fällen einer Kalk- bezw. Magnesialösung durch das entsprechende Alkalisalz darstellt und den gut ausgewaschenen Niederschlag in feuchtem Zustande dem Wasser zugiebt. Das Calciumsulfat stellt man zu diesem Zwecke dar, indem man Chlorcalciumlösung mit gesättigtem Gypswasser fällt, mit Gypswasser auswäscht und dann erst letzteres durch destillirtes Wasser verdrängt. So vermeidet man, dass zuviel von dem Niederschlage in Lösung geht.

Eisen und Mangan werden am besten in Form ihrer schwefelsauren Oxydulsalze zugesetzt, wo das nicht angängig ist, als Chlorüre. Muss Eisen als solches und zwar in Form eines feinen Pulvers zugesetzt werden, so dauert die Lösung oft stundenlang. Thonerde wird aus seinem Chlorid oder aus Alaun durch Alkali, Kieselsäure aus ihren Alkalisalzen durch Kohlen-, Salz- oder Schwefelsäure dargestellt. Kohlensaures Lithium muss in einer Menge Mineralsäure gelöst werden, wie sie zur Zersetzung von Silicaten nothwendig ist. Die so erhaltene kohlensaure Lösung darf aber erst angewandt werden, wenn ihre Acidität durch Aufnahme von Eisen oder Mangan noch geschwächt ist.

Hat man die schwer löslichen Substanzen in leicht lösliche umgerechnet, so addirt man alle gleichnamigen Körper des Analysenresultates zusammen und berechnet, wieviel von den einzelnen zur Herstellung so grosser Quantitäten Mineralwasser erforderlich sind, als die Grösse des Apparates zu produciren erlaubt. Dann ordnet man die Ingredienzien so in Gruppen, dass die Glieder der einzelnen Gruppen keine Niederschläge mit einander geben. Folgende Tabelle giebt ein Bild dieser Manipulationen.

Analyse des Emser Krähnchens.

Schwefelsaures Kalium . .	36·773	Milligrm.	
Natriumbicarbonat . . .	1979·016	„	$= 1398{\cdot}505\ Na_2CO_3$
Schwefelsaures Natrium .	33·545	„	
Phosphorsaures Natrium .	1·459	„	
Chlornatrium	983·129	„	
Bromnatrium	0·340	„	
Jodnatrium	0·022	„	
Lithiumbicarbonat . . .	4·047	„	$= 2{\cdot}538\ Li_2CO_3$
Ammoniumbicarbonat . .	2·352	„	$= 1{\cdot}613\ (NH_4)_2CO_3 = 1{\cdot}797\ NH_4Cl + 1{\cdot}781\ Na_2CO_3 - 1{\cdot}966\ NaCl$
Calciumbicarbonat . . .	216·174	„	$= 150{\cdot}121\ CaCO_3 = 166{\cdot}634\ CaCl_2 + 159{\cdot}128\ Na_2CO_3 - 175{\cdot}642\ NaCl$
Bariumbicarbonat . . .	1·026	„	$= 0{\cdot}839\ BaCO_3 = 1{\cdot}039\ BaCl_2 \cdot 2H_2O + 0{\cdot}451\ Na_2CO_3 - 0{\cdot}498\ NaCl$
Strontiumbicarbonat . . .	2·343	„	$= 1{\cdot}805\ SrCO_3 = 1{\cdot}939\ SrCl_2 + 1{\cdot}296\ Na_2CO_3 - 1{\cdot}431\ NaCl$
Magnesiumbicarbonat . .	206·985	„	$= 135{\cdot}834\ MgCO_3 = 153{\cdot}618\ MgCl_2 + 171{\cdot}412\ Na_2CO_3 - 189{\cdot}196\ NaCl$
Eisenbicarbonat	1·989	„	$= 1{\cdot}442\ FeCO_3 = 3{\cdot}455\ FeSO_4 \cdot 7H_2O + 1{\cdot}318\ Na_2CO_3 - 1{\cdot}765\ Na_2SO_4$

Manganbicarbonat . . .	0·173 Milligrm.	$= 0·125\ MnCO_3 = 0·242\ MnSO_4 \cdot 4H_2O + 0·115\ Na_2CO_3 - 0·154\ Na_2SO_4$
Aluminiumphosphat . . .	0·116 „	$= 0·127\ Al_2Cl_6 + 0·155\ Na_3PO_4 - 0·166\ NaCl$
Kieselsäure	49·742 „	$= 101·142\ Na_2SiO_3 + 60·519\ HCl - 96·997\ NaCl.$

Für je 1 Liter Wasser sind demnach erforderlich:

I. Gruppe.	
Schwefelsaures Kalium	36·773 Milligrm.
Schwefelsaures Natrium	31·626 „
Kohlensaures Natrium	1734·006 „
Phosphorsaures Natrium	1·614 „
Chlornatrium	517·233 „
Kieselsaures Natrium	101·142 „
II. Gruppe.	
Bromnatrium	0·340 „
Jodnatrium	0·022 „
Chlorammonium	1·797 „
Chlorcalcium	166·634 „
Krystallisirtes Chlorbarium . . .	1·039 „
Chlorstrontium	1·939 „
Chlormagnesium	153·618 „
Chloraluminium	0·127 „
III. Gruppe.	
Kohlensaures Lithium	2·538 „
Krystallisirtes schwefels. Eisen .	3·455 „
Krystallisirtes schwefels. Mangan .	0·242 „
Chlorwasserstoff	60·519 „

Die in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile, hier z. B. Jodnatrium und Bromnatrium, bei der künstlichen Darstellung als unwesentlich fortzulassen, wäre ganz falsch und ist auf keinen Fall gestattet.

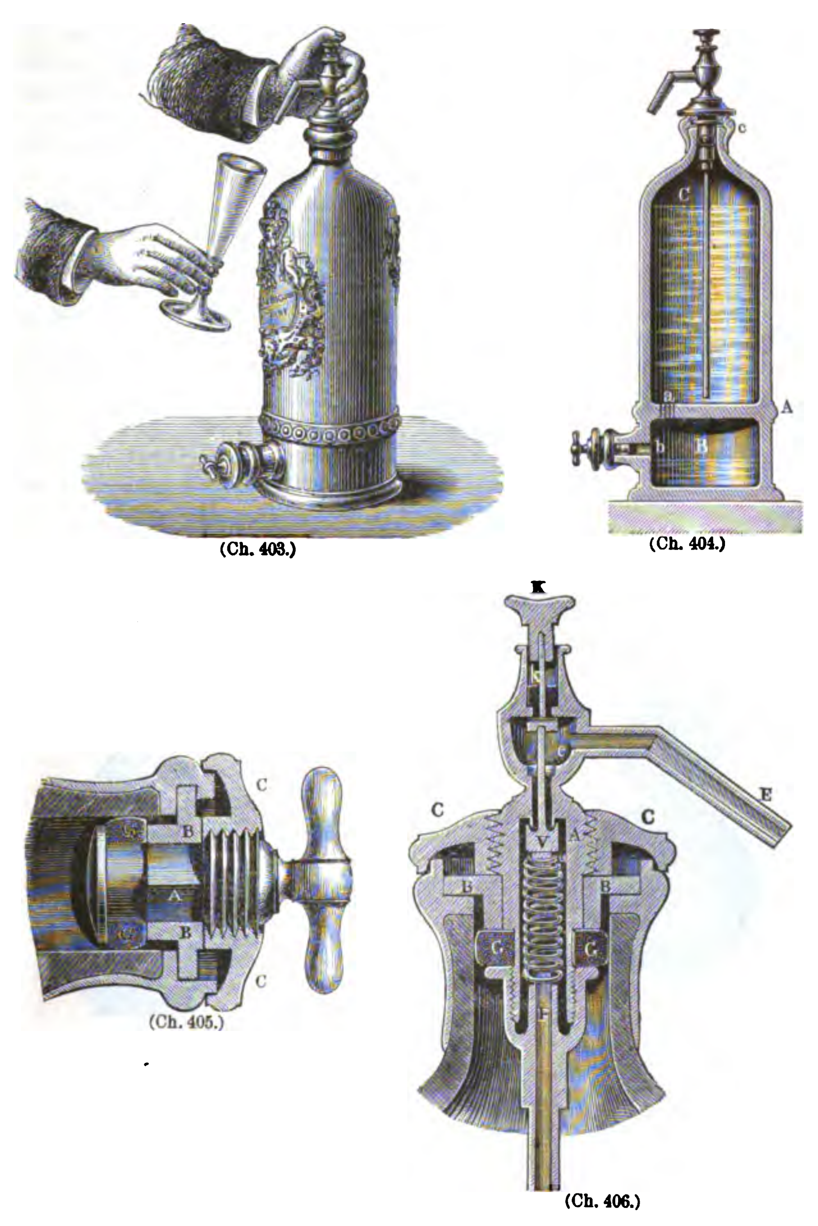
Die bei der Aufbewahrung der natürlichen Mineralwässer oft eintretenden Veränderungen der letzteren, sowie deren Ursachen geben einen Fingerzeig, wie man diese bei den künstlich dargestellten vermeiden kann.

Der Sauerstoff, welchen die Quellen an und für sich schon enthalten und dessen Zutritt beim Füllen in Flaschen und während des Liegens in diesen nicht immer ganz verhindert wird, scheidet die Eisen- und Manganoxydulsalze aus. Organische Substanzen machen das Wasser übelriechend und unklar, rufen Färbungen hervor und bilden oft Schwefelwasserstoff. Künstliches Mineralwasser darf keine dieser Erscheinungen zeigen, auch bei jahrelangem Aufbewahren nicht, was durch eine aufmerksame, sachgemässe Fabrikation und Anwendung reiner Reagentien auch erreicht wird.

Apparate zur Darstellung künstlicher Mineralwässer.

Zum Hausgebrauche stellt man ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser in den sogen. Sauerwasserkrügen oder Seltzerwasserapparaten aus Natriumbicarbonat und Weinsäure bezw. Oxalsäure oder saurem schwefelsaurem Natrium dar.

Die Einrichtung eines solchen Sauerwasserkruges, wie er zuerst von Liebig angegeben wurde, stellen die Fig. 403 bis 406 dar.



(Ch. 403.) (Ch. 404.)

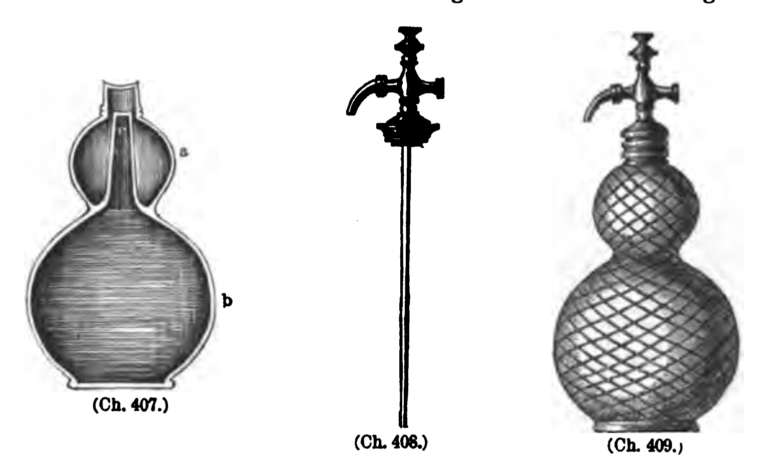
(Ch. 405.) (Ch. 406.)

Der Apparat Fig. 404 besteht aus den beiden Räumen *B* und *C*, welche durch den Boden *A* getrennt sind. Letzterer ist bei *a* siebartig durchbrochen. *B* und *C* werden mit Wasser gefüllt, *B* bis zur Abflussöffnung *b*, *C* bis auf einen der Wassermenge in *B* entsprechenden Raum. Nach Einsetzen des Steigerohres und Anziehen der Schraube bei *c*, wodurch die Flasche fest verschlossen wird, wird durch *b* ein Gemenge von 6 Thn. Natriumbicarbonat und 4·5 bis 5 Thln. Weinsäure, oder 6 Thln. Natriumbicarbonat und 8 Thle. saurem schwefelsaurem Natron, oder 6·7 Thln. Bicarbonat und 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure eingeführt und die Oeffung bei *b* fest verschlossen. Die durch *a* entweichende Kohlensäure sättigt das Wasser in *C*.

Der die Oeffnung vor *B* verschliessende zinnerne Pfropf (Fig. 405) besteht aus einem Handgriff mit einer Schraube, an welcher ein viereckiger Theil *A* sich befindet. Diesem schliesst sich ein cylindrisches Stück mit einem darüber geschobenen Ring *G* aus Kautschuk an, welch' letzterer durch eine am Ende befestigte Scheibe festgehalten wird. Ueber dem viereckigen Stück *A* befindet sich ein Ring *B* aus Zinn, welcher in einen Falz der über die Mündung *b* gezogenen Zinnhülse eingepasst ist. Ueber der am Handgriff befindlichen Schraube greift die Mutter *C* deckelartig über die Hülse des Halses. Wird *C* nach rechts gedreht, so wird die Scheibe am unteren Ende angezogen, der Ring *G* also an die Wandung des Halses, denselben hermetisch verschliessend, gedrückt.

Fig. 406 zeigt den oberen Verschluss des Sauerwasserkruges. Derselbe vermittelt gleichzeitig den Austritt des Wassers durch *F* und *E*. Er ist ganz ähnlich dem Verschluss bei *b* construirt, nur ist er der ganzen Länge nach durchbohrt und läuft in ein bis zum Boden *A* reichendes Rohr *F* aus. Das obere Ende desselben trägt eine Spirale, die in ruhigem Zustande gegen *V* drückt. Dieser Zapfen *V* trägt auf einer an seiner oberen Fläche befindlichen Rille einen Kautschukring, die darüber befindliche Röhre hat gegen diesen Ring einen, wenn *V* nach oben gedrückt wird, fest anliegenden Fortsatz. Ueber der Erweiterung *e* ist ein zweiter ähnlicher Zapfen angebracht, dessen oberer Theil mit einem Kautschukringe ebenfalls durch die Spiralfeder an die flache Decke von *e* gedrückt wird. Die Stange mit den beiden Zapfen geht durch eine Lage durchbohrter Kautschukscheiben in den Knopf *K*. Wird auf letzteren gedrückt, so fliesst das Wasser unter dem Druck der in *C* befindlichen Kohlensäure durch *F*, *e* und *E* aus.

Während der LIEBIG'sche Apparat aus Thon ist, hat FÈVRE einen solchen aus dickem Glase unter dem Namen Seltzogène in den Handel gebracht.



(Ch. 407.) (Ch. 408.) (Ch. 409.)

Derselbe (Fig. 407) besteht aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln. *b* wird durch einen passenden Trichter mit Wasser gefüllt, durch einen an einen Draht angelötheten Blechdeckel verschlossen, und der trockene Ballon *a* mit dem gepulverten Bicarbonat und gröblich zerkleinerter Weinsäure beschickt. Nach Entfernung des Deckels bei *c* und Aufschrauben der Steigeröhre (Fig. 408) neigt man den Apparat so, dass Wasser aus *b* nach *a* treten kann, worauf die Kohlensäureentwickelung beginnt; das Gas geht nach *b* und wird dort absorbirt. Drückt man auf den Zinnknopf der Steigeröhre, welcher ganz ähnlich wie der vorhin beschriebene Verschluss construirt ist, so öffnet sich ein Ventil und das Wasser steigt unter dem Druck der Kohlensäure nach aussen.

Einen noch zweckmässigeren Apparat — Gazogène-Briet genannt — hat BRIET construirt (Fig. 410).

Das Glasgefäss *A* wird fast ganz mit Wasser, *B* mit Bicarbonat und Weinsäure gefüllt. *A* wird dann durch das zinnerne, mit Löchern versehene Steigrohr *b* verschlossen und *B* umgekehrt auf *A* gestülpt und aufgeschraubt, wie *C* zeigt. Sobald man jetzt den ganzen Apparat


a
a'
A
b'
X
b
c
d
b''
a
d
B
C
E
d
c
e
c

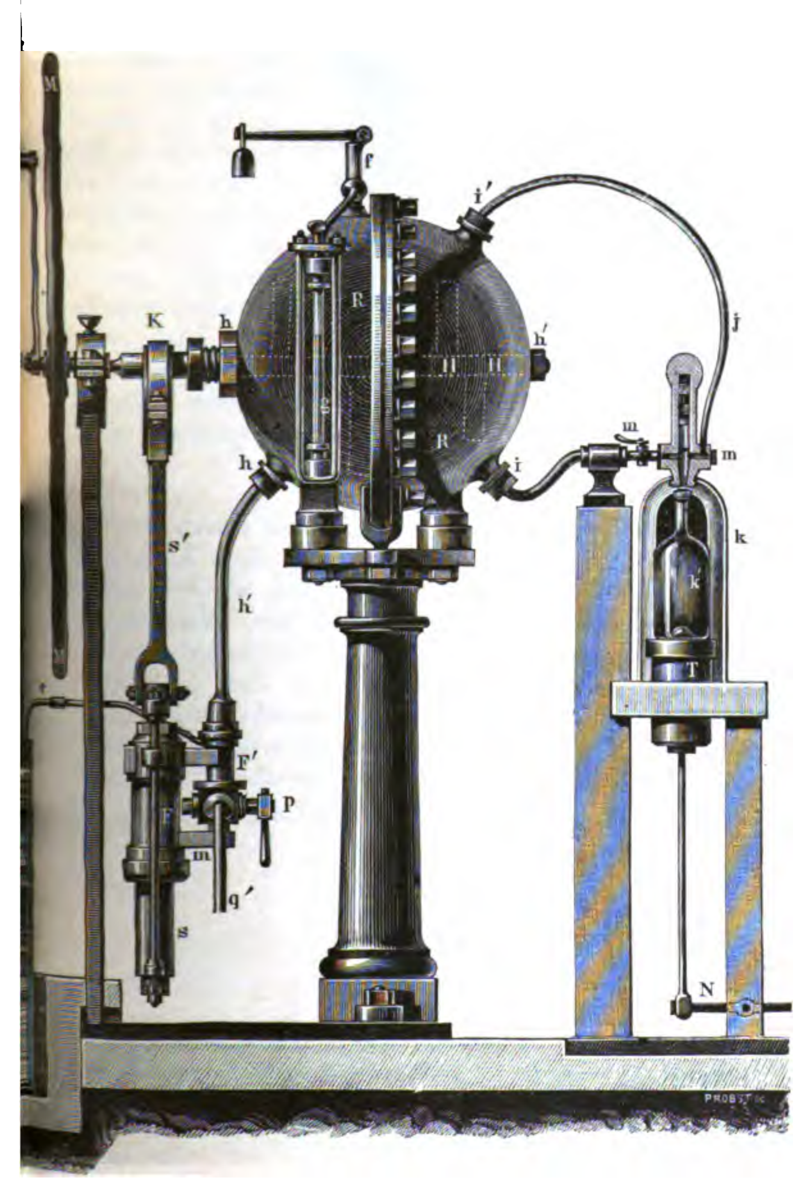


Fig. 91

wie in *D*, umgekehrt, fliesst Wasser nach *B*, wo sich Kohlensäure entwickelt, welche nach *A*, wo sie absorbirt wird, aufsteigt. Durch den Hahn *c* wird das kohlensäurehaltige Wasser abgelassen.

Der Apparat erlaubt auch, anstatt der Weinsäure die billigere Schwefelsäure zu benutzen. Man bringt zu diesem Zweck in ein an dem Steigrohr befestigtes kleines Gläschen, welches man durch einen Stöpsel lose verschliesst, Schwefelsäure. Das übrige Verfahren ist wie oben.



(Ch. 410.)

Zum Schutze gegen etwaiges Zerspringen der Glasgefässe sind diese mit einem Geflecht von Eisen umgeben.

Technische Darstellung.

Die grosse Menge von verschiedenen Apparaten, die für die Mineralwasserfabrikation existiren, sind mehr oder weniger Modifikationen zweier Systeme, der Selbstentwickler und der Pumpenapparate. Oft auch sind beide combinirt. Sie unterscheiden sich dadurch, dass bei den Selbstentwicklern das Entwicklungs- und Mischungsgefäss unmittelbar mit einander oder durch einige Waschflaschen verbunden sind, und die Kohlensäure durch eigenen Druck in das Wasser gepresst wird, während bei den Pumpenapparaten sich zwischen Entwickler und Mischgefäss ein Gasometer und eine Gaspumpe sich befinden, welch' letztere vermittelst Handarbeit oder Maschinenkraft das Gas dem Mischungsgefäss zuführt.

Einen solchen Apparat zeigt Taf. II. Seine Hauptbestandtheile sind

der Kohlensäureentwickler *AB*,
das Waschgefäss *C*,
der Gasometer *E*,
die Pumpe *F*,
das Mischgefäss *R*,
die Vorrichtung zum Füllen der Flaschen *K*.

Der Kohlensäureentwickler, Generator, besteht aus den Flaschen *A* und *B*, *A* ist der Behälter für die Säure und empfängt letztere durch *a'*. Sobald der Hahn *b'* geöffnet wird, fliesst sie nach *B*, dem eigentlichen Entwicklungsgefäss. Dieses ist durch *b''* mit dem Carbonat beschickt; vermittelst des *A* und *B* verbindenden Rohres *a* gleicht sich in beiden Gefässen der Druck aus.

Die Gefässe und Röhren sind aus Blei, bezw. verbleitem Kupferblech oder ebensolchem Gusseisen oder aus mit Blei ausgefüttertem Holz.

In dem Entwickler *B* befindet sich ein Rührwerk aus Messing, aus einer Welle mit mehreren starken, unter einander fest verbundenen Armen bestehend und in den Entwickler gasdicht eingelassen.

Aus *B* gelangt die Kohlensäure nach dem Waschgefäss *C*. Die Anzahl der Waschgefässe richtet sich nach der Güte des Carbonats und nach der Beschaffenheit des Gases die Reagentien, mit welchen sie gefüllt werden.

Zur Aufsammlung des Gases dient der Gasometer *E*, dessen Führung ähnlich wie in Gasanstalten durch an senkrechten Schienen laufende Leitrollen und ein Gegengewicht *X* bedingt ist. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, dem man, um es von organischen Verunreinigungen frei zu halten, Thierkohle zugesetzt hat oder verdünnte Chlorcalciumlösung oder 5—10proc. Bittersalzlösung. Anstatt das Gas von unten zu- und abzuleiten, thut man dies besser durch den Deckel der Glocke *E*, da man so am besten verhindert, dass Wasch- oder Sperrflüssigkeit in die Röhren gelangt.

Die Glocke ist zweckmässig aus Kupfer- oder verzinktem Eisenblech.

Aus dem Gasometer führt eine Pumpe das Gas nach dem Mischgefäss. Bei Anlage der Pumpe und auch während des ganzen Betriebes muss eine fortdauernde Sorgfalt auf diese gelegt werden. Namentlich ist dafür zu sorgen, dass sie stets gasdicht ist, da durch Eintreten von Luft beim Hub und Entweichen von Kohlensäure beim Druck grosse Verluste erwachsen können. Es bedeutet eine grosse Ersparniss von Gas und Zeit, wenn die Pumpe so eingerichtet ist, dass sie ausser der Kohlensäure auch Wasser dem Mischgefäss zuführen kann.

Um die Kohlensäure von etwa mitgerissenem Schmiermaterial aus der Pumpe zu befreien, ist zwischen letzterer und dem Mischgefäss ein Cylinder angebracht, welcher eine hohe Schicht von Holz- oder Knochenkohle enthält. Die Füllung muss hin und wieder ausgeglüht, bezw. erneuert werden.

Das Mischgefäss *R*, aus innen verzinntem Kupfer, besteht aus zwei Hälften, die durch Schrauben verbunden sind. Es ist mit dem Sicherheitsventil *f* und dem Wasserstandsrohr *g* versehen. Durch die Stopfbüchsen *h* und *h'* geht eine Welle *H*, die mit Armen versehen ist und gleichzeitig mit der Pumpe bewegt wird; sie dient dazu, das Wasser mit der Kohlensäure in innige Berührung zu bringen.

Um dem Mischgefäss kleinere Flüssigkeitsmengen zusetzen zu können, dient der sogen. Zumischer. Dieser ist so eingerichtet, dass er ohne Zutritt von atmosphärischer Luft sich in das Mischgefäss entleeren kann, ohne dass, wenn in letzterem ein hoher Druck herrscht, Kohlensäure entweicht.

Beim Oeffnen des Hahnes *m* tritt das Wasser in die über der Flasche *K'* stehende Röhre; die überschüssige Kohlensäure geht durch das Rohr *j* in das Mischgefäss zurück.

Die Flasche *K'* ruht auf dem cylindrischen Klotze *T*, der durch den Tritt *N* gehoben werden kann, wodurch die Mündung der Flasche gegen einen Kautschukring gedrückt wird. Wird der Hahn *m* geschlossen, so wird ein senkrecht über der Flasche stehender Pfropf mittelst eines Hebels in den Flaschenhals gedrückt. Die Flasche ist mit einem glockenförmigen Gehäuse *K* umgeben, welches im Falle des Zerspringens der Flasche den Arbeiter vor Unfällen schützen soll.

Bevor der Apparat in Thätigkeit gesetzt wird, muss unter allen Umständen dafür gesorgt werden, dass die Luft aus ihm vollständig entfernt wird. Denn diese verringert nicht nur die Aufnahmefähigkeit des Wassers für die Kohlensäure und macht das Produkt schnell schaal, sondern verdirbt letzteres auch in anderer Weise, so namentlich durch Ausscheidung der Eisen- und Mangansalze. Ebenso muss peinlich darauf gesehen werden, dass während des Betriebes in keinen Theil des Apparates Luft eintreten kann.

Aus denjenigen Theilen, bei denen dies möglich ist, vertreibt man die Luft am besten dadurch, dass man erstere vollständig mit Flüssigkeit füllt und diese durch Kohlensäure unter etwas Spannung verdrängt. Aus den Röhren, der Pumpe etc., wo man dieses Verfahren nicht anwenden kann, verjagt man die Luft durch einen kräftigen Kohlensäurestrom.

Nachdem so Entwickler, Waschflasche, Gasometer und Mischgefäss luftfrei gemacht sind, pumpt man wiederholt die Kohlensäure aus dem Gasometer nach

dem Mischgefäss, aus welchem man das Gas durch Pumpe, Kohlencylinder und Leitungen treibt, um auch diese von Luft frei zu machen.

Zur Beschickung des Mischgefässes verwendet man gleich Wasser, in welchem man die zur Nachbildung des betreffenden Mineralwassers erforderlichen Chemikalien löst, die Eisen- und Mangansalze, sowie metallisches Eisen setzt man von vornherein nur theilweise zu, Arsenverbindungen dürfen gar nicht in das Mischgefäss kommen, sondern müssen ebenso wie die Schwefelwasserstoffverbindungen, besonders in die Flaschen gefüllt werden.

Man verfährt bei der Füllung folgendermaassen: In das Mischgefäss wird $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ seines Rauminhalts reines Wasser gegeben und diesem sofort unter andauerndem Rückwärtsdrehen des Rührers die möglichst verdünnten Lösungen der, wie oben erwähnt, in gegen einander indifferent sich verhaltenden Gruppen eingetheilten Chemikalien zugefügt. Dann füllt man das Gefäss bis zum Ueberlaufen mit Wasser an, wobei man sorgfältig darauf achten muss, dass keine Luft zurückbleibt, und lässt durch den Kohlensäurestrom $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des Ganzen durch den Abflusshahn austreiben.

Müssen ungelöste Substanzen als solche zugesetzt werden, so ist darauf zu sehen, dass sie sich im Mischgefäss gleichmässig vertheilen und sich nicht etwa in dem zum Abfüllhahn führenden Rohr absetzen.

Zum Nachfüllen von Chemikalien während des Betriebes dient der Zumischer. Ist ein solcher nicht vorhanden, so muss alle Kohlensäure nach dem Gasometer zurückgetrieben werden, der Zusatz rasch erfolgen und dann möglichst schnell wieder durch Einpumpen des Gases der nöthige Druck wiederhergestellt werden.

Sofort nach der Beschickung, möglichst ohne Zeitverlust, muss die Kohlensäure nach dem Mischgefäss geführt werden, namentlich bei Gegenwart schwer löslicher bezw. ungelöster Stoffe, deren Absetzen verhindert werden muss. Durch die Pumpe stellt man im Mischgefäss unter stetem Rühren einen Druck von $4\frac{1}{2}$ bis 5 Atm. über den gewöhnlichen Druck her. Dann lässt man die Flüssigkeit einige Minuten in Ruhe, unterbricht die Zuführung der Kohlensäure und lässt letztere aus dem Mischgefäss so lange entweichen, als dieses noch mit Heftigkeit geschieht.

Dann leitet man bis zu dem vorigen Druck wieder Gas ein und wiederholt diese Operation, bis man sich überzeugt hat, dass das Wasser luftfrei ist. Letzteres sieht man daran, dass eine Probe nicht durch kleine Gasbläschen milchig getrübt ist. Bei einem Mehrgehalt, als 1% an Chemikalien oder bei Gegenwart von Zucker tritt allerdings dieselbe Erscheinung auf, auch wenn Luft nicht zugegen ist.

Während der ganzen Operation genügt ein Druck von $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Atm. Sobald man zum Abfüllen schreitet, steigert man ihn noch um $\frac{1}{2}$ bis 1 Atm. Dieses Abfüllen auf Flaschen geschieht, wie aus der Figur zu ersehen ist. Sofort nach dem Verpfropfen der Flaschen werden diese verdrahtet.

Analyse der künstlichen Mineralwässer.

Das erste Kriterium für die Güte eines künstlichen Mineralwassers ist ein klares und farbloses Aussehen, Abwesenheit fremdartiger Gerüche, sowie das Fehlen jedes Ansatzes am Kork oder an den Wandungen der Flasche.

Die chemische Untersuchung geschieht nach den für jedes Wasser gültigen Untersuchungsmethoden. Jedoch hat sich bei der Menge an Zeit und Material,

die dabei verwendet werden müssen, das Bedürfniss nach einer kürzeren Analyse geltend gemacht, welche es gestattet, ein künstliches Fabrikat mit dem entsprechenden natürlichen Mineralwasser in wenig Stunden und bei Aufwendung von höchstens 1 Liter Wasser zu vergleichen. Ein solches Verfahren ist von ALMÉN angegeben, welcher das specifische Gewicht, den Gesammtgehalt an festen Bestandtheilen im wasserfreien Zustande, Schwefelsäure, Chlor, Calcium, Eisen bestimmt, ferner untersucht, in welchem Verhältniss zu diesem Gesammtgehalt der Gehalt an Schwefelsäure, Chlor und Kalk stehen. Je näher diese Ergebnisse der zu Grunde gelegten Analyse des betreffenden natürlichen Wassers kommen, um so besser ist das künstliche Produkt. Für schlecht gilt ein solches dann, wenn die Differenz der Bestandtheile der zu vergleichenden Wässer mehr als 11 % beträgt.

Wasseranalyse*).

Qualitative Analyse.

Das Wasser wird zunächst auf Reaction, Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack geprüft.

Reaction. Empfindliches Lackmus- oder Curcumapapier lässt man in dem zu untersuchenden, sowie in reinem, destillirtem Wasser ca. 10 Minuten lang liegen und prüft dann, ob sowohl in feuchtem Zustande, wie nach dem Trocknen eine verschiedene Färbung der beiden Papiere eintritt. Dabei ist aber zu bemerken, dass ein Wasser, welches gleich nach der Probe neutrale Reaction zeigt, beim Concentriren alkalisch reagiren kann, eine Erscheinung, die in der Regel auf die schon oben besprochene Entlassung von Kohlensäure und Bildung von Alkalimetallcarbonaten aus ursprünglichen Bicarbonaten zurückzuführen ist.

Geschmack: Den Geschmack prüft man bei einer Temperatur von 15—20°. Ein fader Geschmack zeigt Mangel an Kohlensäure an.

Geruch: 200 Cbcm. Wasser werden in einer weithalsigen Flasche auf 40—50° erwärmt, wobei ein etwaiger Geruch am besten wahrzunehmen ist. Tritt ein solcher nach Schwefelwasserstoff auf, so beseitigt man denselben durch Kupfersulfat, um dann an noch vorhandenem fauligem Geruche die Anwesenheit ebensolcher Substanzen zu erkennen.

Trübung und Färbung: Füllt man zwei ungefähr 70 Centim. lange und 20 Millim. weite, unten platt zugeschmolzene Röhren, die eine mit chemisch reinem, die andere mit dem zu untersuchenden Wasser und stellt beide Röhren auf ein weisses Papier, so erkennt man auch ganz geringe Färbungen oder Trübungen noch deutlich.

Die Prüfung der übrigen, am häufigsten auftretenden Bestandtheile des Wassers geht nach folgenden Methoden:

Kohlensäure: Man füllt eine frische Probe des Wassers in eine verschliessbare Flasche und setzt so viel klares Kalkwasser zu, dass nach dem Aufsetzen des Pfropfens möglichst wenig Luftblasen zurückbleiben. Entsteht sogleich oder nach dem Schütteln eine Trübung, die sich nach ein bis zwei Stunden zu einem den Boden des Gefässes bedeckenden Niederschlag condensirt, und löst sich letzterer unter Aufbrausen in Salzsäure, so ist Kohlensäure vorhanden.

Schwefelsäure: 20 Cbcm. des Wassers werden mit einigen Tropfen Salzsäure und mit Chlorbarium versetzt. Eine entstehende Trübung oder ein Niederschlag deutet auf die Anwesenheit von Schwefelsäure.

*) Nach KUBEL-TIEMANN, Untersuchung des Wassers, Braunschweig 1889.

Salzsäure: 10 bis 20 Cbcm. der Probe, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt, geben, bei Gegenwart von Salzsäure eine weisse, käsige Fällung, bezw. Trübung.

Salpetrige Säure: Diese wird nachgewiesen:

1. Durch Zusatz von Jodzink-Stärkelösung zu 100 Cbcm. Wasser, denen vorher 1 bis 2 Cbcm. Schwefelsäure zugegeben wurden. Die salpetrige Säure zersetzt das Jodzink, das freie Jod färbt die Stärke blau.

2. Beim Zusatz einer farblosen Metaphenylendiaminlösung zu einer mit Schwefelsäure wie oben angesäuerten Wasserprobe tritt gelbe oder gelbbraune Fällung ein (Bildung von Bismarckbraun).

3. 50 bis 100 Cbcm. Wasser werden in einem mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Glascylinder mit 1 Cbcm. farbloser Sulfanilsäurelösung, 1 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure und nach einigen Minuten mit 1 Cbcm. einer farblosen Lösung von schwefelsaurem α-Naphtylamin versetzt. Die salpetrige Säure, selbst bei einer Verdünnung von 0·001:100000 giebt nach kurzer Zeit Rosa- bis Rothfärbung, welche von einem Azofarbstoff, $C_{16}H_{13}N_3SO_3$, herrührt.

Salpetersäure: Bei Gegenwart von salpetriger Säure lässt sich die Anwesenheit von Salpetersäure genau nicht ermitteln, da erstere dieselben Reactionen giebt, wie letztere. Bei Abwesenheit von salpetriger Säure empfehlen sich folgende Methoden:

1. 100 Cbcm. mit concentrirter Schwefelsäure versetztes Wasser werden mit einem Stückchen reinen Zinks und Jodzinkstärkelösung zusammengethan. Nach wenigen Minuten hat der nascirende Wasserstoff die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt, welche das Jod frei macht.

2. 20 Cbcm. Wasser werden mit 40 Cbcm. Schwefelsäure versetzt und sofort Indigolösung in diese heiss gewordene Mischung gegossen. Wird mehr Indigo entfärbt, als durch eine Controlmischung von chemisch reinem Wasser und Schwefelsäure, so ist das zu untersuchende Wasser salpetersäurehaltig.

3. 1 Cbcm. Wasser und einige Körnchen Diphenylamin werden in einer Porcellanschale zweimal hintereinander möglichst schnell mit je 0·5 Cbcm. reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen. Bei $N_2O_5:H_2O = 1:100000$ tritt Blaufärbung sofort, bei 0·5:100000 nach einigen Minuten ein.

4. Brucin an Stelle von Diphenylamin führt Rothfärbung herbei, die aber schneller erscheint und verschwindet, als die Blaufärbung.

Phosphorsäure: 100 Cbcm. Wasser werden mit Salpetersäure eingedampft, und der Rückstand kurze Zeit etwas über 100° erhitzt. Dann nimmt man mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und filtrirt in eine schwach erwärmte Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure. Eine gelbe Färbung oder Trübung ist phosphormolybdänsaures Ammon.

Schwefelwasserstoff: 1. Durch Geruch zu erkennen.

2. 300 Cbcm. Wasser mit 2 Cbcm. Natriumcarbonat und 1 Cbcm. Natriumhydratlösung versetzt und 2 Stunden vor Zutritt der Luft geschützt stehen gelassen, ergeben dann beim Zufügen einer alkalischen Bleilösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff Bräunung oder schwarze Fällung von Schwefelblei.

Calcium: 50 Cbcm. mit Salzsäure angesäuertes Wasser werden mit Ammoniak im Ueberschuss und dann mit oxalsaurem Ammon versetzt: Niederschlag von Calciumoxalat.

Magnesium: Nach dem Abfiltriren vom Calciumoxalat wird mit phosphorsaurem Natron, Salmiak und Ammoniak versetzt. Weisser Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ammoniak: 100 bis 150 Cbcm. Wasser mit ½ Cbcm. Natriumhydratlösung und 1 Cbcm. Natriumcarbonatlösung versetzt und von dem entstehenden Niederschlag befreit, werden in einen engen Cylinder gegossen, in welchem sie mindestens eine 15 Cbcm. hohe Schicht einnehmen müssen. Nach Zusatz von 1 Cbcm. NESSLER'scher Lösung beobachtet man die eintretende Färbung. Gelbrothe Farbe deutet auf Spuren, rothe oder ein ebensolcher Niederschlag auf grössere Mengen von Ammoniak.

Eisen: 500 Cbcm. Wasser werden 20 Minuten gekocht, der dadurch entstehende Niederschlag, in welchem sich auch das Eisen als Oxydhydrat befindet, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz versetzt. Im ersten Falle tritt bei Gegenwart von Eisen Rothfärbung (Ferrirhodanid), im zweiten blaue Fällung (Berliner Blau) ein.

Saure Wässer muss man erst concentriren und mit concentrirter Salzsäure und Kaliumchlorat kurze Zeit erhitzen, um die etwa vorhandenen Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen. Dann prüft man wie oben.

Organische Substanzen: 1. Bei Abwesenheit von anderen reducirenden Substanzen: 100 Cbcm. Wasser, mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, reduciren und entfärben bei Gegenwart von organischen Substanzen mehrere Cubikcentimeter einer Chamäleonlösung, die in ca. 1 Centim. dicker Schicht vorher noch durchsichtig war.

2. 200 Cbcm. Wasser werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Durch organische Substanzen färbt sich derselbe braun bis schwarz, enthalten jene Stickstoff, so tritt der Geruch nach versengten Haaren auf.

Quantitative Prüfung des Wassers.

Derselben geht eine Bestimmung der Temperatur des betreffenden Wassers voraus. Diese Bestimmung geschieht mittelst eines Thermometers mit kleinem Quecksilberbehälter, welches noch 10tel Grade abzulesen erlaubt. Bei Brunnenwässern lässt man das in den Röhrenleitungen stehende Wasser erst ausfliessen.

Die Menge der suspendirten Substanzen wird auf folgende Weise quantitativ bestimmt:

2000 bis 3000 Cbcm. des zu untersuchenden Wassers werden in einer Stöpselflasche, die vollständig voll sein muss, mehrere Tage an einen kühlen Ort gestellt. Nachdem sich die Suspensionen halbwegs abgesetzt haben, filtrirt man über ein Filter, das man mit Salzsäure und Wasser vorher gut gewaschen, dann bei 100° getrocknet und gewogen hat und dessen Aschengehalt man kennt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter, trocknet bei 100° und wägt.

Wenn man den Inhalt des Filters, sowie letzteres ganz wie bei jeder anderen anorganischen Analyse glüht, bis alle organischen Substanzen fort sind, dann das Glühen nach Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, um Calciumoxyd und Magnesia in die Carbonate überzuführen, wiederholt und dann wägt, so erhält man die Menge der im Wasser suspendirten anorganischen Substanzen.

Zur Bestimmung des Abdampfrückstandes werden 300 bis 500 Cbcm. des Wassers in einer vorher gewogenen Platin- oder Nickelschale mit der grössten

Vorsicht zur Trockne verdampft. Um die Flüssigkeit vor Staub zu schützen, befestigt man über der Schale einen umgestülpten Trichter, dessen Rand nach innen umgebogen ist, und der einen seitlichen Tubus hat, durch welchen man das in der Rinne sich in Folge der Verdunstung sammelnde Wasser ablassen kann [V. MEYER u. TREADWELL (21)].

Bestimmung der Härte.

Die Härte des Wassers ist, wie schon früher ausgeführt wurde (pag. 80), abhängig von der Menge der in ihm gelösten Calcium- und Magnesiumsalze. Würde man alle diese quantitativ bestimmen, so hätte man ein Kriterium für die Härte, da aber diese Operation zu lange Zeit in Anspruch nimmt, war man bedacht, kürzere Methoden für diesen Zweck zu finden.

CLARK schlug zuerst vor, Seifelösung, welche die Calcium- und Magnesiumsalze, sowie die Salze des Bariums und Strontiums zersetzt, anzuwenden (22). Giebt man nämlich zu einem harten Wasser Seifelösung, so setzt sich das fettsaure Kalium mit den neutralen Salzen der Erdalkalien und des Magnesiums um; die letzteren Basen, in Verbindung mit Fettsäure, scheiden sich aus, und die früher an sie gebundenen Säuren bilden lösliche Kaliumsalze. Bei dieser Umsetzung tritt so lange ein beim Schütteln leicht verschwindendes Schäumen auf, als noch unzersetzte Salze vorhanden sind. Sobald letzteres nicht mehr der Fall ist, verschwindet der Schaum gar nicht oder erst nach längerer Zeit.

1 Grad Härte bedeutet 1 Thl. Kalk oder die entsprechende Menge Magnesia in 100000 Thln. Wasser.

In Frankreich gilt als Härtegradeinheit nicht der Kalk (CaO), sondern das Calciumcarbonat. Durch Multiplikation der französischen mit 0·56 kommt man jedoch leicht auf die entsprechenden deutschen Härtegrade.

Da, wie schon früher erwähnt, durch Kochen von Wasser die Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt werden, so hat man zwischen der Härte des gekochten und des ungekochten Wassers einen Unterschied gemacht. Die Härte des ersteren nennt man bleibende oder permanente Härte, die des letzteren Gesammthärte, den Unterschied beider die vorübergehende oder temporäre Härte.

Methode von CLARK.

Bestimmung der Gesammthärte: Zu diesem Zweck stellt man sich eine Seifelösung folgendermaassen dar. 150 Thle. Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Thln. reinem Kaliumcarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn nöthig, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol und trocknet die zurückgebliebene Seife im Wasserbade. 20 Thle. derselben werden in 1000 Thln. verdünnten Alkohols von 50 Volumprocenten gelöst.

Um diese Seifelösung einzustellen, bereitet man sich eine Bariumnitrat- oder -chloridlösung — diese Salze erhält man reiner, als die Calciumsalze — von bestimmtem Gehalte, indem man 0·559 Grm. bei 200° getrocknetes reines Bariumnitrat oder 0·523 Grm. reines, trocknes Bariumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$, in destillirtem Wasser löst und bis zum Liter auffüllt. 100 Cbcm. dieser Lösungen enthalten so viel Barium, als 12 Milligrm. CaO, d. h. 12 (deutschen) Härtegraden entspricht.

100 Cbcm. einer dieser Lösungen bringt man nun in ein Stöpselglas und lässt aus einer Burette so lange von obiger Seifelösung zufliessen, bis der charakteristische Schaum entsteht. Man braucht dazu weniger als 45 Cbcm. von letzterer. Diese wird nun mit verdünntem Alkohol von 56 Volumenprocenten so lange erhitzt, bis genau 45 Cbcm. erforderlich sind, um in 100 Cbcm. der Bariumsalzlösung die Schaumbildung hervorzurufen.

Um nun die Gesammthärte zu bestimmen, bringt man 100 Cbcm. des zu untersuchenden Wassers in ein mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 Cbcm. Inhalt. Ist die Härte des Wassers grösser als 12°, so nimmt man nur 10 Cbcm. davon und verdünnt sie zu 100 Cbcm. mit destillirtem Wasser. Dann giebt man aus einer Burette so viel von obiger Seifelösung hinzu, bis nach kräftigem Umschütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht, welcher sich mindestens 5 Minuten auf der Oberfläche ohne wesentliche Veränderung hält. — Man lässt anfangs die Seifelösung zwischen jedem Schütteln ziemlich schnell zufliessen, gegen Ende jedoch nur tropfenweise. Das Schütteln muss stets in derselben Richtung geschehen, am besten von unten nach oben.

Ist dieser Versuch beendigt, so macht man einen zweiten entweder mit derselben Wassermenge oder mit mehr, je nachdem der erste Versuch Seifelösung verbraucht hat. Nie jedoch darf man so viel Wasser nehmen, dass der Verbrauch an Seifelösung 45 Cbcm. übersteigt, wie man ja annähernd aus dem ersten Versuche berechnen kann.

Die beim ersten Versuch gebrauchte Menge lässt man zu 5 bis 6 Cbcm. zufliessen, worauf man schüttelt. Fehlen aber nur noch ungefähr 1 bis 2 Cbcm., so muss der Zusatz tropfenweise geschehen, und das Schütteln permanent fortgesetzt werden.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifelösung berechnet sich aus folgender Tabelle der Härtegrad. Hat man das Wasser verdünnen müssen, so muss dieser natürlich mit dem Verdünnungscoëfficienten multiplicirt werden, um die wahre Härte des Wassers anzugeben.

Tabelle nach FAISST und KNAUSS.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrad
3·4 Cbcm.	0·5
5·4 „	1·0
7·4 „	1·5
9·4 „	2·0
Die Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung = 0·25 Härtegrad.	
11·3 Cbcm.	2·5
13·2 „	3·0
15·1 „	3·5
17·0 „	4·0
18·9 „	4·5
20·8 „	5·0
Die Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung = 0·26 Härtegrad.	
22·6 Cbcm.	5·5
24·4 „	6·0
26·2 „	6·5
28·0 „	7·0
29·8 „	7·5
31·6 „	8

Die Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung = 0·277 Härtegrad.

33·3 Cbcm.	8·5
35·0 „	9·0
36·7 „	9·5
38·4 „	10·0
40·1 „	10·5
41·8 „	11·0

Die Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung = 0·294 Härtegrad.

43·4 Cbcm.	11·5
45·0 „	12·0

Die Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung = 0·31 Härtegrad.

Finden sich die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung nicht in der Tabelle verzeichnet, so sucht man die den gefundenen Cbcm. zunächst stehende Zahl in der Tabelle links auf, notirt den entsprechenden Härtegrad, nimmt die Differenz zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen, multiplicirt sie mit den zunächt darunter stehenden Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 Cbcm. Seifelösung entsprechen und subtrahirt oder addirt das so erhaltene Produkt von den zuerst notirten Härtegraden, je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder umgekehrt abgezogen worden war.

Zur Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte kocht man 300 bis 500 Cbcm. eine halbe Stunde lang unter annäherndem Ersetzen des verdampfenden durch destillirtes Wasser, füllt dann in einer Maassflasche bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Glas. Das übrige Verfahren ist, wie eben beschrieben.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die verbrauchte Seifelösung dem Härtegrade nicht genau proportional. Diesen Umstand beseitigte Wilson (23), indem er dem Wasser eine Sodalösung zusetzte. Damit ist der Gebrauch einer Tabelle ganz überflüssig.

Methode von Wilson.

Man bereitet sich eine Seifelösung, von welcher genau 36 Cbcm. 12 Milligrm. Kalk, in 100 Cbcm. Wasser als neutrales Salz gelöst, beanspruchen. In diesem Falle entsprechen 3 Cbcm. Seifelösung 1 deutschen Härtegrad.

Zur Titerstellung löst man 0·215 Grm. reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und füllt zum Liter. 100 Cbcm. enthalten genau die 12 Thle. CaO entsprechende Menge neutralen Calciumchlorids. — Bariumsalze sind hier nicht brauchbar, da sie auf Zusatz von Natriumcarbonat gefällt werden.

Als Normalvolum werden 100 Grm. Wasser zur Untersuchung angewendet, zu denen 4 Cbcm. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzugefügt werden. Jedoch müssen auch hier nach den oben beschriebenen Principien Verdünnungen eintreten.

Die Ausführung der Bestimmung ist dieselbe, wie beim Clark'schen Verfahren.

Ebenso verhält es sich mit der Bestimmung der bleibenden Härte.

Eine dritte Methode, von Boutron und Boudet (24), macht ebenfalls eine Tabelle entbehrlich, indem sie bei Anwendung einer concentrirteren Seife-

lösung und eines Normalvolums von nur 40 Cbcm. die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifelösung auf ein so geringes Maass herabsetzt, dass diese ohne weiteres vernachlässigt werden können.

Methode von BOUTRON u. BOUDET.

Zur Aufnahme der Seifelösung dient der Hydrotimeter, eine enge Tropfbürette (Fig. 411); der Raum, welchen 2·4 Cbcm. darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogen. Grade, getheilt und diese Graduirung bis 32 nach unten fortgesetzt; die Seifelösung ist so titrirt, dass davon 23 Grade genügen, um 8·8 Milligrm. Calciumcarbonat oder eine äquivalente Menge eines anderen Erdalkalisalzes in 40 Cbcm. wässriger Lösung zu zersetzen und den erforderlichen Schaum hervorzurufen. 1 Grad Seifelösung ist für die Schaumbildung in 40 Cbcm. reinen Wassers nöthig. Dieser ist also immer in Abzug zu bringen. Der Bequemlichkeit halber ist deshalb der Nullpunkt der Burette gleich um einen Grad nach unten verrückt.



(Ch. 411.)

Zur Ausführung der Bestimmung nimmt man 40 Cbcm. Wasser in einem Stöpselglas von 60 bis 80 Cbcm. Inhalt, welches bei 40 Cbcm. eine Marke hat. Wässer von mehr als 30 französischen Graden (= 16·8 deutschen Härtegraden) müssen verdünnt werden.

22 Grade Seifelösung entsprechen 8·8 Milligrm. Calciumcarbonat. Enthalten 40 Cbcm. Wasser 8·8 Milligrm. dieses Salzes, so enthalten 100 Cbcm. 8·8 × 2·5, d. h. 22 Milligrm. 22 Grade Seifelösung zeigen also 22 Milligrm. Calciumcarbonat in 100 Cbcm. Wasser an, oder 1 Grad Seifelösung zeigt 1 Thl. Calciumcarbonat in 100000 Thln. Wasser oder 1 französischen Härtegrad an.

Zur Titerstellung der Seifenlösung löst man einerseits 0·574 Grm. reines, bei 100° getrocknetes Bariumnitrat in Wasser und füllt genau zum Liter auf. Andererseits werden 10 Thle. der oben besprochenen Seife in 260 Thle. Alkohol von 52 Volumprocenten gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Von dieser Seifelösung giesst man in das Hydrotimeter und sieht zu, wie viel von ihr zu 40 Cbcm. der Bariumsalzlösung hinzugefügt werden müssen, damit Schaumbildung eintritt. Werden weniger als 22° verbraucht, so muss die Seifelösung entsprechend verdünnt werden.

Die Bestimmung der bleibenden Härte geschieht wie bei CLARK.

Bestimmung des Ammoniaks.

Der Ammoniakgehalt des Wassers wird entweder auf colorimetrischem Wege oder durch Titration bestimmt. Für die erstere Art der Analyse dient das NESSLER'sche Reagens. MILLER (25) und später CHAPMAN (26) benutzten zuerst das Quecksilberkaliumjodid zu vergleichend colorimetrischen Bestimmungen des Ammoniaks. FRANKLAND und ARMSTRONG (27), ferner TROMMSDORFF (28) verbesserten die von jenen angegebenen Verfahren. FLECK (29) arbeitete eine maassanalytische Methode, bei der ebenfalls Quecksilberkaliumjodid in Anwendung kommt, aus.

Die besten Resultate giebt die:

1. Methode von FRANKLAND und ARMSTRONG.

Bei dieser müssen zunächst Calcium- und Magnesiumsalze aus dem zu untersuchenden Wasser entfernt werden, da diese mit Quecksilberkaliumjodid Niederschläge geben. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise.

300 Cbcm. des zu prüfenden Wassers werden in einem verschliessbaren, hohen, engen Glase mit 2 Cbcm. Natriumcarbonat und 1 Cbcm. Natriumhydratlösung versetzt, und so lange stehen gelassen, bis sich aller Niederschlag auf den Boden niedergesetzt hat. Dann trennt man die Flüssigkeit möglichst unter Vermeidung von Filtration vom Niederschlage. Ist letztere nicht zu umgehen, so müssen die benutzten Filter vollständig ammoniakfrei sein.

100 Cbcm. des so erhaltenen klaren, ammoniakhaltigen Wassers werden in einen hohen, engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem sie mindenstens eine Schicht von 18 bis 20 Cbcm. Höhe einnehmen. Darauf wird 1 Cbcm. NESSLER'scher Lösung zugesetzt. Sobald durch letztere eine rothe bis dunkelrothgelbe Farbe hervorgebracht wird, muss die zu untersuchende Lösung so weit verdünnt werden, bis auf Zusatz von 1 Cbcm. NESSLER'scher Lösung nur noch eine hellgelbe bis mittelgelbe Färbung auftritt.

Mit dieser Färbung vergleicht man solche, welche man in destillirtem Wasser mit einem bestimmten Gehalt an Ammoniak durch das NESSLER'sche Reagens hervorgebracht hat. Zu diesem Zweck vermischt man in 4 Glascylindern von genau derselben Weite je 100 Cbcm. ammoniakfreies, destillirtes Wasser mit 0·2 bis 2 Cbcm. reiner Salmiaklösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0·05 Milligrm. Ammoniak enthält und fügt 1 Cbcm. Quecksilberkaliumjodidlösung hinzu. Indem man nun die zuletzt erhaltenen Farbtöne mit dem der Wasserprobe vergleicht, erfährt man die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Indem man jetzt Versuche mit 100 Cbcm. destillirtem Wasser, denen man verschiedene, durch die eben gewonnenen Grenzen bedingte Salmiakmengen und 1 Cbcm. NESSLER'sche Flüssigkeit zugesetzt hat, wiederholt, wird man schliesslich eine Farbe erhalten, die der der Wasserprobe gleichkommt, woraus der Ammoniakgehalt bestimmt ist.

Zu beachten ist dabei, dass Versuchs- und Vergleichsflüssigkeit gleiche Temperatur haben müssen, und dass man zu einer schon mit Quecksilberkaliumjodid versetzten Flüssigkeit nicht mehr Salmiak zugeben darf, da sonst Trübungen, bezw. Fällungen eintreten.

2. Methode von FLECK.

Diese Methode beruht darauf, die im Wasser vorhandenen Ammoniaksalze durch alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung in Diquecksilberammoniumjodid, $NHg_2J + H_2O$, überzuführen. Dieses scheidet sich dann schnell aus, wenn zugleich die Erdalkali- und Magnesiumsalze mitgefällt werden. Um letzteres zu erleichtern, vermischt man das Wasser mit kleinen Mengen Magnesiasulfatlösung.

Behandelt man den Niederschlag mit Natriumthiosulfat, so geht die Quecksilberverbindung in Lösung, aus welcher das Quecksilber mit Schwefelleberlösung titrirt werden kann.

Da Diquecksilberammoniumjodid auf je 4 Aeq. Hg 1 Aeq. N enthält, 2 At. Hg also 1 Mol. NH_3 entsprechen, so ergiebt sich leicht die im Wasser gesuchte Menge Ammoniak.

3. Methode von MILLER.

MILLER destillirt erst das zu untersuchende Wasser mit Natriumcarbonat und bestimmt die Menge des Ammoniaks im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege durch NESSLER'sches Reagens,

Bei stark ammoniakhaltigen Wässern fängt man das Destillat in Salzsäure auf und fällt mit Platinchlorid Platinsalmiak, den man nach dem Trocknen bei 100° als solchen oder nach dem Glühen als metallisches Platin wägen kann, oder man leitet das Ammoniak bei der Destillation in titrirte Säure, am besten in Oxalsäure und titrirt mit Kalilauge zurück.

Bestimmung des Chlors.

Die quantitative Bestimmung des Chlors im Wasser geschieht nach den für jede andere Chlorbestimmung gültigen Methoden.

Entweder man titrirt nach MOHR mit einer neutralen Silberlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Kaliumchromat zu dem zu prüfenden Wasser, oder nach VOLHARD mit einer salpetersauren, eisenalaunhaltigen Silberlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Rhodankalium bezw. Rhodanammonium zur Wasserprobe.

Oder man bestimmt das Chlor gewichtsanalytisch als Chlorsilber.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Diese wird gewöhnlich in Bariumsulfat übergeführt und als solches in bekannter Art bestimmt.

WILDENSTEIN (29) und BOUTRON und BOUDET (30) haben zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Wässern in Vorschlag gebracht, dieselben haben sich aber wenig eingebürgert.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Es kommen hierbei 3 Methoden in Betracht; die von TROMMSDORFF (31), beruhend auf der Bläuung von Zinkjodidstärkelösung durch salpetrige Säure, von PREUSSE und TIEMANN (32) — Bismarckbraunreaction — und die von FELDHAUS und KUBEL (33, 34) — Titriren der salpetrigen Säure durch Kaliumpermanganat.

1. Methode von TROMMSDORFF.

Diese Methode wird nur dann direkt angewandt, wenn 100 Cbcm. des zu prüfenden Wassers einen Minimalgehalt von 0·01 Milligrm. und einen Maximalgehalt von 0·04 Milligrm. salpetriger Säure besitzen. Denn geringere Mengen als 0·01 Milligrm. lassen sich auf diese Weise nicht bestimmen, und grössere als 0·04 Milligrm. machen eine Verdünnung mit destillirtem Wasser nothwendig.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Zinkjodidstärkelösung ist so empfindlich, dass noch 1 Zehnmilliontel der ersteren eine deutliche Reaction zeigt und 4 Zehnmilliontel eine so starke Bläuung verursachen, dass 16 bis 18 Centim. dicke Schichten der Flüssigkeit undurchsichtig erscheinen.

Die Bestimmung selbst geschieht auf folgende Weise: 100 Cbcm. des zu untersuchenden Wassers werden in einen engen Glascylinder gegeben, so dass sie eine 18 bis 20 Cbcm. hohe Schicht einnehmen. Dann setzt man 3 Cbcm. Zinkjodidstärkelösung und 1 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Tritt eine zu stark dunkle Färbung ein, so ist das Wasser für den quantitativen Versuch zu verdünnen.

Zugleich mit der Anstellung dieses Versuches hat man in 2 bis 4 gleich engen Glascylindern je 100 Cbcm. reines, destillirtes Wasser mit 1 bis 4 Cbcm. einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0·01 Milligrm. N_2O_3 enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in obigen Verhältnissen zugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen

Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwendeten Wasser durch Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervorgerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Resultate dieses ersten Versuches wechselnde Mengen der Nitritlösung anwendet und die Reaction in der Vergleichsflüssigkeit und dem zu prüfenden Wasser stets gleichzeitig einleitet, gelangt man dazu, in beiden denselben Farbenton herzustellen.

Der Versuch ist bei Abschluss des direkten Sonnenlichts anzustellen.

Die Zinkjodidstärkelösung wird dargestellt, indem man 4 Grm. Stärkemehl in einem Porcellanmörser mit wenig Wasser anreibt und die milchige Flüssigkeit in eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von 20 Grm. käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 Cbcm. destillirten Wassers einträgt. Man kocht das Ganze unter Ersetzung des verdampfenden Wasser so lange, bis die Stärke gelöst ist, verdünnt mit Wasser, setzt 2 Grm. käufliches, reines, trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zu einem Liter auf und filtrirt. Eine Probe des Filtrats darf in 50 facher Verdünnung mit Wasser beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht bläuen.

Zur Darstellung der Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt werden 0·406 Grm. trocknes, durch Fällen einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit durch Silbernitrat erhaltenes und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigtes Silbernitrit in heissem Wasser gelöst und durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt. Nach dem Erkalten füllt man das Ganze, ohne vom Chlorsilber abzufiltriren, bis zum Liter mit Wasser auf, lässt absetzen, pipettirt 100 Cbcm. der klaren Flüssigkeit und verdünnt diese abermals zu einem Liter. 1 Cbcm. dieser Lösung entspricht 0·01 Milligrm. salpetriger Säure.

2. Methode von PREUSSE und TIEMANN.

In saurer Lösung setzen sich Metaphenylendiamin und salpetrige Säure zu Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) um. Die Reaction zeigt noch deutlich die Färbung an, welche in einem farblosen, $\frac{3}{100000000}$ Thle. salpetrige Säure enthaltenden Wasser auf Zusatz von Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach 10 Minuten ungefähr entsteht.

Diese Schärfe der Reaction macht diese Methode direkt nur für Wasser brauchbar, dessen Gehalt an salpetriger Säure sich zwischen gewissen Grenzen bewegt. Und zwar: sind in 100 Cbcm. Wasser weniger als 0·003 Milligrm. N_2O_3, so lässt sich letztere mit Metaphenylendiamin nicht genau mehr nachweisen, übersteigt aber der Gehalt 0·03 Milligrm. N_2O_3, so darf die Methode erst angewandt werden, nachdem das zu untersuchende Wasser entsprechend verdünnt ist.

Die vergleichende colorimetrische Probe wird dann, wie oben vorgenommen.

Die zur Ausführung der Analyse zu verwendende Nitritlösung von bestimmtem Gehalt siehe oben.

Die Metaphenylendiaminlösung wird dargestellt, indem man 5 Grm. reines, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin in destillirtem Wasser löst und sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzufügt. Dann füllt man mit destillirtem Wasser zum Liter auf. — Die Lösung muss farblos sein, widrigenfalls sie mit Thierkohle gekocht wird.

3. Methode von FELDHAUS-KUBEL

beruht auf der Oxydation der salpetrigen Säure durch Kaliumpermanganat.

100 Cbcm. des zu prüfenden Wassers werden mit einem Ueberschuss von $\frac{1}{100}$ normaler Chamäleonlösung versetzt und mit 5 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure (1:3) angesäuert. Die überschüssige Kaliumpermanganatlösung zersetzt man

sofort durch eine damit titrirte Eisenammonsulfatlösung und fügt von ersterer nochmals bis zur schwachen Röthung zu.

Dieser Versuch beansprucht eine Minimaltemperatur aller Flüssigkeiten von 15° und eine Maximaltemperatur von 22 bis 25°.

Bestimmung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure wird quantitativ im Wasser bestimmt:

1. Durch Ueberführung derselben in Stickoxyd (Schlösing, Schulze, Tiemann).

2. Durch Ueberführung in Stickoxyd und Rückbildung der Salpetersäure aus letzterem (Schlösing, Reichardt).

3. Durch Oxydation titrirter Indigolösung (Marx-Trommsdorff).

1. Methode von Schulze-Tiemann.

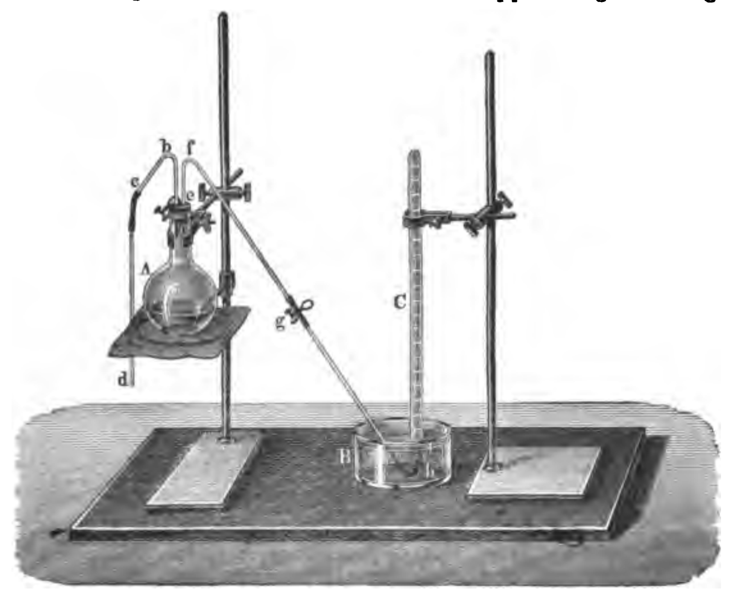
Dieselbe beruht auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür und Salzsäure im Sinne der Gleichung:

$$2HNO_3 + 6HCl + 6FeCl_2 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO.$$

Das Stickoxyd wird volumetrisch gemessen und auf Salpetersäure umgerechnet.

Die Zersetzung muss unter grossen Vorsichtsmaassregeln erfolgen; die Methode hat aber den Vortheil, dass sie auch bei Gegenwart vieler fremden, auch organischen Substanzen angewandt werden kann.

Die Bestimmung selbst wird im nachstehenden Apparat Fig. 412 vorgenommen.



(Ch. 412.)

100 bis 300 Cbcm. des zu prüfenden Wassers werden bis auf ca. 50 Cbcm. vorsichtig concentrirt und mit dem während des Erwärmens sich abscheidenden Niederschlage in das ca. 150 Cbcm. fassende Kölbchen *A* gebracht.

Dieses ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen, in dessen Bohrungen sich zwei gebogene Röhren *a*, *b*, *c* und *e*, *f*, *g* befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 Centim. unter dem Stopfen hervor; die zweite schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch enge

Kautschukschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit 10 proc. Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $\frac{1}{10}$ Cbcm. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Maassröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des Entwicklungsrohres *e*, *f*, *g*, *h* in die Natronlauge, so dass die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn auf und lässt die Wasserdämpfe durch *a*, *b*, *c*, *a* entweichen, bis nur noch ca. 10 Cbcm. Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst Quetschhahns und spritzt die Röhre *cd* mit Wasser voll. In dem Kautschukschlauche bei *c* bleibt leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Maassröhre *C* über das untere Ende des Entwicklungsrohres *e*, *f*, *g*, *h*, so dass dieses 2 bis 3 Centim. in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Innern des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Inzwischen giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 Cbcm. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht hierauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn bei *c* und lässt vorsichtig 15 bis 20 Cbcm. von der Lösung einsaugen. Die letztere entfernt man aus der Röhre *a*, *b*, *c*, *d*, indem man zweimal etwas Salzsäure nachsteigen lässt.

Man erwärmt jetzt gelinde, bis die Kautschukschläuche bei *c* und *g* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt allmählich das Stickoxyd nach *C*. Gegen Ende der Operation destillirt man so lange, bis das Gasvolum in *C* sich nicht mehr ändert. Letzteres wird in gewohnter Weise abgelesen und auf 0° und 760 Millim. Barometerstand nach der Formel:

$$V = \frac{V(B - f) \cdot 273}{760(273 + t)}$$

reducirt.

2. Methode von SCHLÖSING-REICHARDT (35).

Diese Methode beruht darauf, das durch Zersetzung von Salpetersäure durch Eisenchlorid und Salzsäure erhaltene Stickoxyd durch Sauerstoff und Wasser in einem besonders construirten Apparat (35) wieder in Salpetersäure überzuführen und letztere durch $\frac{1}{100}$ normale Natronlauge zu titriren.

Das Verfahren eignet sich nur für grössere Mengen Salpetersäure, ist aber auch bei Gegenwart anderer, selbst organischer Substanzen im Wasser anwendbar.

3. Methode von MARX-TROMMSDORFF (36, 37).

25 Cbcm. des zu untersuchenden Wassers werden mit 50 Cbcm. reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt und dem Gemisch so viel titrirte Indigolösung (s. u.) hinzugefügt, bis die Flüssigkeit bläulich-grün gefärbt erscheint.

Nach diesem Versuch macht man sofort einen zweiten gleichen, nur setzt man die aus dem ersten Versuch ermittelte Menge Indigolösung annähernd auf einmal zu und titrirt weiter bis zur Grünfärbung. Man verbraucht beim zweiten Mal mehr Indigo, weil durch langsame Manipulation, wie beim Vorversuch, die Titration fehlerhaft ist. Enthält ein Wasser in 25 Cbcm. mehr als 3 oder höchstens 4 Milligrm. Salpetersäure, so muss es vor der endgültigen Bestimmung verdünnt werden.

Darstellung der Indigolösung. Man trägt 1 Thl. fein zerriebenes Indigotin unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Thle. rauchende Schwefelsäure ein, wobei sich die Säure tief blau färbt. Sollte dabei erhebliche Erwärmung eintreten, so muss man das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser kühlen und die rauchende Schwefelsäure mit etwas concentrirter englischer verdünnen. Zuletzt giesst man die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen in die 40fache Menge destillirten Wassers, wobei wiederum Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten verdünnt man noch so weit, dass die Flüssigkeit in 12 bis 15 Millim. dicken Schichten anfängt durchsichtig zu werden. — Andererseits bereitet man sich eine Lösung von Salpeter, von welcher 1 Cbcm. 1 Milligrm. N_2O_5 entspricht, was man dadurch erreicht, dass man 1·871 Grm. reinen trockenen Salpeter in 1 Liter destillirten Wassers löst. Von dieser Lösung vermischt man genau 1 Cbcm. mit 24 Cbcm. destillirten Wassers, versetzt das Gemisch mit 50 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure und ermittelt in der vorhin angegebenen Weise, wieviel Cubikcentimeter Indigolösung erforderlich sind, um die grünlich-blaue Färbung hervorzurufen. Nachdem man dann durch wiederholte Ausführung mit Gemischen von 2 Cbcm. Salpeterlösung und 23 Cbcm., und von 3 Cbcm. Salpeterlösung und 22 Cbcm. Wasser, wobei die 2- resp. 3fache Menge Indigolösung verbraucht werden muss, diese Zahl controlirt hat, verdünnt man so, dass 6 bis 8 Cbcm. Indigolösung 1 Milligrm. N_2O_5 entsprechen.

Diese Methode wird in ihren Resultaten von der Gegenwart organischer Substanzen sehr beeinflusst. Man muss daher, wie weiter unten angegeben ist letztere erst mit Permanganat oxydiren.

Bestimmung der Kohlensäure.

Gesammtkohlensäure.

Die Gesammtkohlensäure eines Wassers ermittelt man durch Abscheiden derselben als Calciumcarbonat und Zersetzen desselben durch Salzsäure. Das entweichende Kohlensäuregas wird in einem LIEBIG'schen Kaliapparat aufgefangen, dessen Mehrgewicht nach der Operation das Gewicht des aufgenommenen Gases anzeigt.

Die vollständige Ausfällung der Kohlensäure als Calciumcarbonat gelingt durch Calciumhydrat, wenn in dem betreffenden Wasser die Kohlensäure an Calcium, Magnesium, Eisen gebunden oder frei vorkommt. Sind aber auch Alkalicarbonate vorhanden, so muss ausser Calciumhydrat noch so viel Calciumchlorid hinzugefügt werden, dass die Alkalicarbonate in Chloride übergehen können.

Die Austreibung und das Auffangen der Kohlensäure durch Salzsäure muss unter grossen Vorsichtsmaassregeln, bei Ausschluss von Licht und unter Benutzung vieler Trockenapparate geschehen.

Soll die Kohlensäure in solchen Wässern bestimmt werden, welche unter starkem Druck mit Kohlensäure gesättigt sind und sich in Flaschen etc. befinden, so verfährt man folgendermaassen (38):

Man durchsticht an der einen Seite den Stopfen der zu prüfenden Flasche mit einem Korkbohrer, den man wenig oberhalb des mit dem ausgestemmten Korkstück erfüllten Endes mit einer seitlichen Oeffnung versehen hat, und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, welcher eine rechtwinklig gebogene, mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehene Glasröhre trägt. Wenn man den Korkbohrer so weit in die Flasche schiebt, dass die seit-

liche Oeffnung desselben mit dem im oberen Theil der Flasche vorhandenen Kohlensäuregase communicirt, den am Korkbohrer befindlichen Kautschukschlauch mit den Trockenapparaten, die nach dem LIEBIG'schen Kaliapparat führen, verbindet und den auf dem Kautschukschlauch sitzenden Quetschhahn sorgfältig regulirt, so wird die bei der Erniedrigung des Druckes entweichende Kohlensäure in einem langsamen Strome in den Apparat treten.

Wenn die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, bohrt man in den Kork der zu prüfenden Flasche mittelst eines dünnen Korkbohrers eine zweite Oeffnung, steckt durch dieselbe ein rechtwinklig gebogenes Rohr, bis dessen in die Flasche hineinragendes Ende sich nur wenig oberhalb der Flüssigkeit befindet, verbindet das andere Ende des Glasrohres mit den Trockenapparaten und dem Kaliapparat und saugt etwa 10 Min. Luft durch den Apparat. Es gelingt so, die bei Aufhebung des Druckes entbundene Kohlensäure für sich zu bestimmen.

Die in Wasser gelöste und gebundene Kohlensäure bestimmt man wie oben.

Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Zu 45 Cbcm. Kalkwasser, dem man einige Tropfen Lackmus zugesetzt hat, lässt man solange $\frac{1}{10}$ Normaloxalsäure zufliessen, bis die blaue Färbung verschwindet. Nach Feststellung des Wirkungswerthes solcher 45 Cbcm. Kalkwasser giebt man ebenso viel von demselben in eine verschliessbare Flasche, giesst 100 Cbcm. des zu prüfenden Wassers, sowie 3 Cbcm. concentrirte neutrale Chlorcalciumlösung und 2 Cbcm. einer gesättigten Salmiaklösung hinzu, und lässt dieses 150 Cbcm. betragende Gemisch einen Tag stehen. In zweimal je 50 Cbcm. der klaren Flüssigkeit bestimmt man dann mit $\frac{1}{10}$ Normaloxalsäure die Menge des nicht gefällten Aetzkalkes.

Das 3fache der Cubikcentimeter Oxalsäure, abgezogen von den zur Neutralisation von 45 Cbcm. Kalkwasser erforderlichen Cubikcentimetern Oxalsäure giebt diejenige Menge an, welche der durch Calciumhydrat gefällten Kohlensäure äquivalent ist.

Bestimmung der organischen Substanzen.

Bei der Wasseranalyse handelt es sich im Allgemeinen weniger darum, die in ihm vorhandenen organischen Substanzen in demselben Sinne quantitativ zu bestimmen, wie man etwa das Ammoniak, die Salpetersäure etc. bestimmt, sondern hauptsächlich um die Frage, ob ein Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige Körper befinden.

Die Bestimmung dieser Substanzen wird gewöhnlich mit Kaliumpermanganat ausgeführt, d. h. der Verbrauch an Chamäleonlösung giebt an, ob sich viel oder wenig organische Substanz in dem Wasser befindet.

Methode von KUBEL.

100 Cbcm. des zu prüfenden Wassers werden in einem etwa 300 Cbcm. fassenden Kolben mit 5 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure (1:3) und mit verdünnter, auf $\frac{1}{100}$ normale Oxalsäure gestellten Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man 10 Minuten lang hat sieden lassen, lässt man 20 Cbcm. $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäure hinzu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Permanganat bis zur schwachen Röthung.

Zur Berechnung zieht man von der Gesammtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 Cubikc. erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3 \cdot 16}{x}$, wenn man die Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0 \cdot 8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Thln. Wasser vorkommenden organischen Substanzen verbraucht sind. x bezeichnet hierbei die Cubikcentimeter Permanganat, welche 10 Cbcm. $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen.

2. Methode von Schulze.

Durch diese wird ebenfalls die Menge Kaliumpermanganat gemessen, welche durch die in einem abgemessenen Wasservolum vorhandenen organischen Stoffe bei kurzem Erhitzen reducirt wird. Nur wird die Oxydation in alkalischer Lösung angefangen und in saurer zu Ende geführt.

3. Methode von Fleck.

Fleck bestimmt die Menge der leicht zersetzbaren, organischen Substanzen durch eine alkalische Silberlösung. Die leicht gährungs- und fäulnissfähigen organischen Substanzen bewirken Ausscheidung von metallischem Silber.

4. Methode von Franklyn, Chapman, Smith (40).

Diese Forscher arbeiteten eine Methode aus, mittelst welcher sie die Menge der stickstoffhaltigen Stoffe dadurch bestimmten, dass sie diese in alkalischer Lösung durch Permanganat zu Ammoniak oxydirten (Albuminoïd-Ammoniak).

Andere Methoden siehe Frankland und Armstrong (41), Wolff (42, 43), Herzfeldt (44), Dittmar und Robinson (45), Schottler (46), Tidy (47).

Verwendung des Wassers zu Genuss- und gewerblichen Zwecken.

Genusswasser*).

Um die Verwendbarkeit eines Wassers für Genusszwecke beurtheilen zu können, muss

1. die Entnahmestelle auf ihre örtlichen Verhältnisse hin geprüft werden. Letztere müssen eine annähernd gleichmässige Beschaffenheit des Wassers dauernd gewährleisten und zufällige Verunreinigungen ausschliessen.

2. Die physikalischen Eigenschaften müssen folgenden Anforderungen genügen.

a) Das Wasser muss geruchlos, geschmacklos, klar und in nicht zu starken Schichten farblos sein. Es soll einen angenehm kühlenden Geschmack besitzen.

b) Fade oder laugenhaft bitter, süsslich, kratzend-faulig oder unbestimmt widerlich, moderig, übelriechendes Wasser ist als Genussmittel unbedingt zu verwerfen.

c) Dasselbe gilt von solchen Wässern, welche ausgesprochen gefärbt erscheinen und erhebliche Mengen schwebender Bestandtheile enthalten.

---

*) 1) Nairne, Philos. Transact. 66, pag. 249. 2) d'Acrft, Dingl. polyt. Journ. 46, pag. 390. 3) Jennet, Dingl. polyt. Journ. 180, pag. 141. 4) Poligot, Dingl. polyt. Journ. 178, pag. 400. 5) Gunning, Dingl. polyt. Journ, 196, pag. 170. 6) Dragendorff, Jahresber. 1872, pag. 166. 7) Schulze, Dingl. polyt. Journ. 188, pag. 210. 8) Clark, Dingl. polyt. Journ. 83, pag. 160. 9) Tissandier, Dingl. polyt. Journ. 189, pag. 1024. 10) Danchell, Dingl. polyt. Journ. 183, pag. 160.

d) Die Temperatur soll möglichst der der mittleren Jahrestemperatur des Ortes der Entnahme gleichkommen.

3. In chemischer Hinsicht soll das Wasser in erster Reihe folgende Bedingungen erfüllen: 100000 Theile desselben dürfen

a) nicht mehr als 50 Thle. mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,

b) nicht mehr als 18 bis 20 Thle. Erdalkalimetalloxyde,

c) nicht mehr als 8 bis 10 Thle. Schwefelsäure,

d) nicht mehr als 2 bis 3 Thle. Chlor, entsprechend 3·3 bis 5 Thln. Kochsalz,

e) nicht mehr als 0·5 bis 1·5 Thle. Salpetersäure,

f) nicht mehr als kaum nachweisbare Spuren Ammoniak und salpetriger Säure,

g) nicht mehr organische Substanzen enthalten, als durch 0·8 bis 1 Thl. Kaliumpermanganat oxydirt werden.

Harte Wässer von 20 und mehr deutschen Graden sind zum Trinken wohl geeignet, zum Kochen von Speisen aber auszuschliessen.

Wässer, welche deutliche Reaction auf organische, zumal stickstoffhaltige organische Substanzen geben, gleichzeitig auch erhebliche Mengen mineralischer Fäulnissprodukte, wie Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak enthalten, die ferner einen hohen Gehalt an Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle, an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums besitzen, sind vom Genuss möglichst auszuschliessen.

4. Die mikroskopische Prüfung darf nur unerhebliche Mengen geformter Bestandtheile belebter und unbelebter Natur enthalten. Entstammen die suspendirten Körper nachweislich dem menschlichen Haushalt, so ist das Wasser für den Genuss ganz untauglich.

5. Die bakteriologische Beschaffenheit muss derart sein, dass das Wasser keine Krankheitserreger enthalten darf. Mikroorganismen dürfen nur in geringer Menge zugegen sein.

Auf welche Weise gelingt es nun, ein natürlich vorkommendes Wasser für den Genuss geeignet zu machen?

Die erste Bedingung ist, dasselbe von den organischen Stoffen zu befreien. In zweiter Linie erst kommt die Regulirung der Härte und Klärung trüben, bezw. gefärbten Wassers.

Man kann ein zum Trinken bestimmtes Wasser reinigen:

1. Durch Filtriren über geeignete Filter.
2. Durch Behandlung mit atmosphärischer Luft.
3. Durch Gefrieren.
4. Durch Kochen.
5. Durch chemische Fällungsmittel.

1. Filtration: Das Wesen derselben besteht darin, dass man das Wasser durch die verschiedensten thierischen und pflanzlichen Stoffe, durch Kohle, Eisen Stein, Sand u. s. w. durchlaufen lässt oder durchpresst.

Die Constructionsarten der Filter sind so mannigfache, dass hier nur auf das Princip darselben hingewiesen werden kann.

In den Wasserwerken grösserer Städte befinden sich Filterbassins oder Filterbeete, die für Wasser undurchdringbar unter Anwendung von Cement

u. s. w. ausgemauert sind. Die Füllung besteht aus den verschiedensten Stoffen So passirt das Wasser z. B. zunächst eine Schicht von Schwämmen, welche mit gerbsaurem Eisen behandelt sind. Durch diese wird es von den gröbsten Unreinigkeiten befreit und durchläuft dann aufeinander folgende Schichten von mit Eisentannat behandelter Wolle, Sandstein, Wolle, Thierkohle, Wolle, Kies.

In neuerer Zeit wendet man Filter von gepresster Kohle an, die in den verschiedensten Formen zum Gebrauch kommen.

Ist die Filtration des Wassers für den Haushalt im kleinen erforderlich, so geschieht sie durch kleine Sandfilter oder besser durch Eisenschwammfilter. Letztere bestehen aus feinvertheiltem metallischem Eisen und werden aus Kiesabbränden gefertigt, denen man das Kupfer entzogen hat.

Aber auch für diesen Zweck bewähren sich Filter aus gepresster Kohle, namentlich, wenn man sie in folgender Form anwendet.

Kleine oder grössere Hohlkugeln, je nach Bedarf, aus Kohle werden mit einem Schlauch verbunden in das zu reinigende Wasser gesetzt. Saugt man nun mittelst des Schlauches die Luft aus den Kugeln, so tritt das Wasser unter Abgabe seiner Unreinigkeiten in die Kugel hinein und kann mittelst des Schlauches herausgehebert werden.

2. Behandlung mit atmosphärischer Luft. Dass Wasser durch Behandlung mit atmosphärischer Luft gereinigt werden kann, ist schon seit Jahrhunderten bekannt. In neuerer Zeit wird diese Art der Reinigung wieder in Vorschlag gebracht. Man empfiehlt, Luft durch Wasser hindurch zu pressen, weil dadurch die organischen Substanzen sehr bald oxydirt, Thon und ähnliche Substanzen niedergeschlagen werden, und so ein Wasser erzielt wird, welches den Anforderungen an ein Genusswasser genügt.

3. Gefrieren. Das Gefrierenlassen unreinen Wassers scheint weniger sicher zu brauchbarem Trinkwasser zu führen. Zwar fand NAIRNE (1), dass Eis und Meerwasser trinkbar sei und neuere Versuche von RÜDORFF, ROBINET (u. A.) haben dieses Resultat bestätigt. Demgegenüber aber stehen die Erfahrungen von BUCHANAN (s. »Eis«) und die Thatsache, dass durch den Genuss von Eiswasser wiederholt Erkrankungen vorgekommen sind.

4. Kochen. Wenn auch das Kochen des Wassers letzteres, wenn es zu unrein ist, nicht vollständig reinigen kann, so führt es doch fast immer zu einem geniessbaren Produkt. Durch das Kochen werden die Bicarbonate des Calciums und Magnesiums zersetzt, die einfach kohlensauren Verbindungen gefällt. Es bleiben pro Liter nur 0·034 Grm. Calciumcarbonat und 0·106 Grm. Magnesiumcarbonat in Lösung (A. W. HOFMANN). Ferner wird durch den Sauerstoff der Luft dabei Eisenoxyd und Thonerde abgeschieden. Wie weit das Kochen niedere Organismen tödtet und Infectionsstoffe vernichtet, ist noch eine offene Frage. Erwiesen ist, dass selbst durch abgekochtes Wasser Ansteckungen vorgekommen sind.

5. Chemische Fällungsmittel. Die in Paris gemachten Versuche, Seinewasser durch Alaun trinkbar zu machen, sollen sich bewährt haben. Wie D'ACRET (2) und JENNET (3) bestätigen, wird schlechtes Wasser in kurzer Zeit dadurch geniessbar. Besser noch eignet sich ein Zusatz von Chloraluminium mit der zu seiner Zersetzung nothwendigen Menge Natriumbicarbonat. Das sich ausscheidende Aluminiumoxydhydrat reisst nicht nur die trübenden Theile, sondern auch z. Thl. organische Stoffe nieder. Der Zusatz von Natriumbicarbonat erübrigt sich natürlich, wenn das Wasser schon Calciumbicarbonat enthält.

Schwefelsaures Eisenoxyd (4) oder Eisenchlorid (5) haben dieselbe Wirkung. 1 Liter trübes Wasser mit 32 Milligrm. Eisenchlorid und dann mit der äquivalenten Menge Soda versetzt, wurde in kurzer Zeit völlig rein.

DRAGENDORFF (6) empfiehlt die Anwendung einer dialysirten Eisenlösung-

Viel besser, aber auch nur durch Sachverständige ausführbar, ist die Reinigung mittelst Permanganat namentlich in Verbindung mit höherer Temperatur. SCHULZE (7) giebt dem Wasser etwas Kalkmilch und soviel Kaliumpermanganat zu, dass noch nach 15 Minuten eine röthliche Färbung besteht. Dann wird vom Niederschlage abgegossen, mit Natriumbicarbonat zur Entfernung des überschüssigen Kalkes versetzt und mit Salzsäure neutralisirt.

Um Wasser von allzugrossem Gehalt an Calcium- und Magnesiumcarbonat zu befreien, seine Härte also zu mildern, setzt CLARK (8) die erforderliche Menge Kalkwasser hinzu, um einfache Carbonate, sowie Magnesiahydrat zu entfernen. TISSANDIER (9) reinigt auf gleiche Weise salpetersäure- und chlormagnesiumhaltige Wässer. DANCHELL (10) lässt das Wasser in kleinem Strahl durch Kalkmilch gehen, die so gebildete Kalklösung wird mit dem übrigen Wasser gemischt und durch Kohle filtrirt.

Wasch- und Spülwasser.

Das Wasser zum Waschen muss möglichst weich sein, weil harte Wässer die Seife zersetzen und durch Bildung von unlöslichem, fettsaurem Calcium, bezw. Magnesium unwirksam machen. Ferner sind zum Waschen und Spülen nur solche Wässer zu verwenden, bei welchen eine Infection mit pathogenen Mikroorganismen ausgeschlossen ist.

Kesselspeisewasser.

Wässer, welche viel freie oder halbgebundene Kohlensäure, Sauerstoff, Ammoniaksalze, Chlormagnesium enthalten, tragen sehr viel dazu bei, den Kessel schadhaft zu machen. In noch höherem Maasse gilt dies von den Verbindungen des Kalks und Magnesiums mit Schwefelsäure und Kohlensäure, welche zur Bildung von Kesselstein Veranlassung geben. Letzterer erschwert nicht nur die Dampfbildung, indem er verhindert, dass die Hitze der Kesselwand sich dem Wasser unmittelbar mittheilt, sondern er führt auch oft Ueberhitzung einzelner Kesseltheile, die sich bis zum Glühen derselben steigert, herbei, ruft Explosionsgefahr hervor und macht den Kessel schnell brüchig. Die Frage, wie man die Bildung des Kesselsteins vermeiden, beziehungsweise ihn unschädlich machen kann, ist daher eine sehr wichtige.

Es sind eine ganze Reihe von sogen. Universalkesselsteinmitteln im Umlauf, vor denen von fachmännischer Seite nur gewarnt werden kann. Nach F. FISCHER (l. c.) giebt es nur zwei rationelle Wege, die zur Unschädlichkeit der Kesselsteinbildenden Substanzen führen.

1. Durch Vorrichtungen und Zusätze, welche im Kessel selbst zur Anwendung kommen, um die Bildung eines festen Absatzes zu verhüten und zwar durch

a) Elektricität.

b) Kesselsteinsammler und Vorrichtungen, welche eine rasche Bewegung des Kesselwassers bezwecken.

c) Blechschnitzel, Sand, Thon etc.

d) Fetten und Theeren der Kesselwände.

e) Gerbstoffhaltige Substanzen, Catechu.

f) Fällungen im Kessel.

g) Häufiges Ausblasen.

2. Durch Ueberführen der Kesselsteinbildner des Speisewassers in leicht lösliche Verbindungen oder Ausfällen derselben, bevor das Wasser in den Kessel kommt und zwar durch

a) Salzsäure, Salmiak, Essigsäure.
b) Chlorbarium.
c) Erhitzen in Vorwärmern.
d) Kalkmilch, Magnesia, ätzende Alkalien.
e) Soda oder ähnliche Fällungsmittel.
f) Gleichzeitige Anwendung mehrerer Wasserreinigungsverfahren.

Zunächst aber, das ist unerlässliche Vorbedingung, muss eine Analyse des Speisewassers, die Aufschluss über den Gehalt an Calcium- und Magnesiumbicarbonat, an Calciumsulfat und sonstigen Calcium- und Magnesiumverbindungen giebt, vorliegen.

Alle Fällungsmittel, welche im Kessel selbst zur Anwendung kommen sollen, sind zu verwerfen.

Die Betriebswässer der Gährungsgewerbe, wie Brauereien und Brennereien verlangen ein Wasser, welches möglichst frei von Mikroorganismen und organischen Substanzen sein muss. Ausserdem ist ein weiches Wasser auch hier dem härteren vorzuziehen. Denn grössere Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste. Der Gyps verringert die Extraktausbeute aus dem Malz und setzt den Phosphorsäuregehalt der Würze herab, wodurch die Ernährung der Hefe geschädigt wird. Andererseits aber befördert er die Klärung der Würze.

Die Zuckerfabriken bedürfen eines Wassers, welches möglichst frei von Nitraten und Alkalicarbonaten sein muss, und nur geringe Mengen von Sulfaten enthalten darf. Denn diese Körper wirken mehr oder minder melassebildend.

Das Wasser für die Papierfabriken muss möglichst weich und eisenfrei sein, da Eisen Rostflecke erzeugt, und Calcium- und Magnesiumsalze die Harzseifelösung zersetzen.

Färbereien, Druckereien und Bleichereien bedürfen im Allgemeinen eines gleichartigen Wassers, wie die Papierfabriken.

Die Leimfabriken benutzen weiches Wasser, da nur dieses die Ausgangsmaterialien ausreichend erschöpft und einen Leim giebt, welcher sich nach dem Trocknen wieder klar auflöst.

Die Liqueurfabriken können aus dem Grunde nur weiches Wasser anwenden, weil der Alkohol in harten Wässern Niederschläge erzeugt, welche sich nur langsam absetzen und den Liqueuren ein unangenehmes, trübes, opalisirendes Aussehen verleihen.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 *).

Geschichtliches: Das Wasserstoffsuperoxyd wurde von THÉNARD im Jahre 1818 entdeckt und »oxydirtes Wasser« genannt.

1) THÉNARD, Ann. chim. phys. 8, pag. 306. 2) SCHÖNBEIN, N. Repert. Pharm. 18, pag. 364. 3) W. SCHMID, Journ. pr. Chem. 107, pag 60. 4) STRUVE, Compt. rend. 68, pag. 151. 5) MEISSNER, Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 126. 6) GOPPELSRÖDER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 4, pag. 139 u. 389. 7) HOUZEAU, Compt. rend. 66, pag. 314; 70, pag. 519. 8) SCHÖNE, Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 1693; 1877, pag. 482, 561, 574 u. 1028; 1879, pag. 346; 1880, pag. 1503. 9) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 83, pag. 95. 10) CLERMONT, Compt. rend. 80, pag. 1591. 11) GRIESMAYER, Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 835. 12) SCHÖNBEIN, Jahresber. d. Chem. 1868, pag. 179. 13) BELLUCCI, Gazz. chim. ital. 8, pag. 392. 14) BEL-

Vorkommen. Das Wasserstoffsuperoxyd kommt in der Atmosphäre, daher auch im Regenwasser vor (s. dort und 2, 3, 4, 5, 6). HOUZEAU's (7) Versuche mit natürlichen, sowie künstlichen Niederschlägen vermochten dies nicht zu bestätigen. Dagegen wies SCHÖNE (8) die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im Regen und Schnee in einer überaus grossen Anzahl von Fällen nach, und zwar ist er der Meinung, dass das Sonnenlicht erheblich die Bildung desselben begünstigt. Seine Versuche ergaben folgendes: Die Menge des in Niederschlägen vorkommenden Wasserstoffsuperoxyds schwankt zwischen 0·04 und 1·0 Milligrm. pro Liter, und zwar ist sie abhängig von der Grösse der Tropfen. Desshalb enthält Platzregen, Nebel und spärlich rieselnder Landregen am wenigsten. Je feuchter die Luft ist, desto reicher an Wasserstoffsuperoxyd ist der Niederschlag. Natürlicher Thau und Reif enthalten kein Wasserstoffsuperoxyd, künstlicher dagegen je nach der Jahres- und Tageszeit mehr oder weniger, so am Nachmittag viel, Nachts wenig, im Sommer mehr als im Winter, überhaupt in von der Temperatur und heiterem Wetter abhängenden Quantitäten.

Der dunkelblaue Flussspath von Wölsendorf, der nach SCHÖNBEIN freies »Antozon« enthält (9), ist sicher wasserstoffsuperoxydhaltig. Denn aus 5 Grm. desselben wurden mit Wasser 2·125 Milligrm. H_2O_2 ausgezogen.

Die Behauptung CLERMONT's (10) über das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in den Säften von Tabaks-, Weinstocks- und ähnlichen Arten (11, 12) hat BELLUCCI (13) zu widerlegen gesucht. Letzterer schreibt die Reaction auf Jodkaliumstärkekleister und Ferrosulfat nicht dem Wasserstoffsuperoxyd, sondern dem Tannin der Pflanzensäfte, bezw. der Wirkung der Luft auf diese zu. Unterstützt wird diese Ansicht dadurch, dass die Chromsäurereaction bei den Pflanzensäften ausbleibt.

Die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds im Speichel (15) mittelst Tetramethylen-Paraphenylendiamin, sowie die daraus von WURSTER (17) gezogenen Folgerungen hinsichtlich des Gehaltes der Milchsäfte vieler Blüthen, der Samenprodukte, Mikroorganismen etc. werden von LÖW (16) bestritten, da die Chinone dieselbe Reaction geben.

Bildungsweisen: Wasserstoffsuperoxyd bildet sich

1. bei der Zersetzung der Alkali- und Erdalkalisuperoxyde durch verdünnte Säuren (THÉNARD),

---

LUCCI, Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 136. 15) WURSTER, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 3206. 16) LÖW, Phys. Ges. München 1888, pag. 92. 17) WURSTER, Ber. d. D. chem. Ges. 20, pag. 2934. 18) DIXON, Chem. News. 49, pag. 94. 19) STRUVE, N. Petersburg. Acad. Bl. 15, pag. 325. 20) SCHÖLLER, POGG. Ann. (2) 15, pag. 292, 21) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 295. 22) BERTHELOT, Compt. rend. 86, pag. 71. 23) RICHARZ, Ann. Phys. (2) 31, pag. 912. 24) MEIDINGER, Ann. Pharm. 88, pag. 57; Jahresber. 1853, pag. 282. 25) BUNSEN, Ann. Phys. 91, pag. 621; Jahresber. 1854, pag. 298. 26) SCHÖNBEIN, Ann. Phys. 65, pag. 161. 27) C. HOFFMANN, Ann. Phys. 132, pag. 607. 28) TYNDALL, On heat. etc. London 1863, pag. 362. 29) RUNDSPADEN, Ann. Phys. 151, pag. 306. 30) v. BABO, Ann. Pharm. Suppl. 2, pag. 265; Jahresber. 1863, pag. 131. 31) ENGLER u. NASSE, Ann. Chem. 154, pag. 215. 32) KINGZETT, Chem. News 40, pag. 96. 33) LEEDS, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 1068. 34) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 23. 35) BAUMANN, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 2146. 36) HAPPEL, Archiv d. Pharm. (3) 20, pag. 574; 24, pag. 897. 37) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1885, pag. 1887. 38) HOUZEAU, Compt rend. 75, pag. 349. 39) A. u. P. THÉNARD, Compt. rend. 75, pag. 478. 40) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 659, 2421, 2434. 41) LUSTIG, Chem. Centralbl. 1887, pag. 1420; D. R.-P. 40690. 42) TRAUBE, Chem.-Centralbl. 1890, I, pag. 64. 43) SCHÖNBEIN, Jahresber. 1866, pag. 101.

2. beim Verdunsten von Wasser auf heissem Sandbade (18),

3. beim Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff oder Luft, oder von Sauerstoff in Wasserstoff; desgl. bei der Explosion von Knallgas (19, 20),

4. beim Leiten einer Wasserstoff-, Wassergas-, Leuchtgas-, Kohlenoxyd- oder Cyangasflamme auf kaltes Wasser (18, 21),

5. durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Daneben bildet sich Ueberschwefelsäure, und zwar entsteht letztere ausschliesslich dann, wenn auf 1 Mol. H_2SO_4 mehr als 2 Mol. Wasser kommen. Mit letzterem zerfällt die Ueberschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure (22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29),

6. Aus Ozon und wässrigem Ammoniak neben salpetrigsaurem Ammoniak (30):

$$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4O_2.$$

Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so setzt sich das Wasserstoffsuperoxyd zu salpetriger Säure um:

$$2NH_3 + 3H_2O_2 = NH_4NO_2 + 4H_2O$$

7. Bei der freiwilligen Oxydation der verschiedensten Substanzen, welche bei Gegenwart von Wasser stattfindet. Die Vorgänge dieser Autoxydationen sind noch nicht genügend aufgeklärt. Vergl. TRAUBE's Theorie (52) HOPPE-SEYLER (54), KINGZETT (53), RICHARZ (55).

Phosphor erzeugt so an feuchter Luft Wasserstoffsuperoxyd (31, 32), desgleichen Palladiumwasserstoff PdH_2 (33, 34), letzterer aber nur bei Gegenwart von Säure (35). — Oxydirbare Metalle, noch besser Amalgame derselben liefern bei der Behandlung mit Wasser und Luft Wasserstoffsuperoxyd, so Zink-, Blei-, Palladiumamalgam (40); ferner entsteht es, wenn Zinkamalgam mit alkoholischer Schwefelsäure bei Gegenwart von Luft (41) oder mit Kalkmilch (42) behandelt wird. Kupfer und Sauerstoff erzeugen ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure und kohlensaurem Ammon (37), desgleichen die Lösungen starker Basen, welche Metalle enthalten, die keinen Wasserstoff aus ihnen entwickeln, wenn man durch die Lösungen einen starken Luftstrom jagt (36).

Auch eine Reihe organischer Körper zeigt dieselbe Erscheinung der Autoxydation: Bei der Behandlung der Indigschwefelsäure mit Ozon tritt Wasserstoffsuperoxyd auf (38, 39); Gerbsäure, Gallussäure u. a., in alkalischer Lösung der Luft überlassen, produciren dasselbe ebenfalls. Desgleichen Aether und Ozon, wenn ihnen Luft zugeführt wird (43, 44, 45, 46, 47, 48, 49). Reiner Aether soll nach DUNSTAN und DYMOND diese Erscheinung nicht zeigen (50). BERTHELOT erklärt das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds beim Aether durch die Bildung des Aethylperoxyds, welches sich mit Wasser zu Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd umsetzt (46):

$$(C_2H_5)_2O + O_3 = (C_2H_5)_2O_2 + O_2$$
$$(C_2H_5)_2O_2 + 2H_2O = 2C_2H_5 \cdot OH + H_2O_2.$$

Terpentinöl mit Wasser giebt am Sonnenlicht neben Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd (56, 57). Dasselbe thut eine Reihe anderer Terpene bei Behandlung mit Wasserdämpfen und

---

44) v. BABO, Jahresber. 1863, pag. 135. 45) KINGZETT, Jahresber. 1880, pag. 249. 46) BERTHELOT, Compt. rend. 92, pag. 135. 47) BUCHNER, Ber. d. D. chem. Ges. 1885, pag. 376. 48) TORQUATO GIGLI, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 27, pag. 85. 49) DUNSTAN u. DYMOND, Compt. rend. 90, pag. 1050. 50) DUNSTAN u. DYMOND, Chem. News 61, pag. 237. 51) KINGZETT, Journ. of the chem. Soc. of London (2) 13, pag. 210; Rep. Br. Assoc. 1875, II Abt., pag. 43. 52) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 659, 2441, 2434; 1889, pag. 1496 u. 1515. 53) KINGZETT, Chem. News 46, pag. 141. 54) HOPPE-SEYLER, Jahresber. 1879, pag. 189. 55) RICHARZ, Chem. Centralbl. 1887, pag. 1193; 1888, pag. 885. 56) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 11. 57) RADENOWITSCH, Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 17 u. 45. 58) SCHAER, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1866, pag. 347. 59) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 98, pag. 257. 60) DUPREY, Compt. rend. 55, pag. 736; Jahresber. 1862, pag. 47. 61) BALARD, Compt. rend. 55, pag. 758; Jahresber. 1862, pag. 47. 62) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 207. 63) BRODIE, Ann. phys. 121, pag. 372. 64) THOMSEN, Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 73. 65) PELOUZE, BERZELIUS' Lehrbuch I, pag. 411. 66) HANRIOT, Compt. rend. 100, pag. 56 u. 172. 67) LINDNER, Monit. scientif. (3) 5, pag. 818. 68) DAVIS, Chem. News 39, pag. 221. 69) MASON, Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 704. 70) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 77, pag. 263. 71) OSANN, Chem. Centralbl. 1862.

bei Zutritt von viel Luft (58), auch bei Luftabschluss. Bei vielen Körpern ist andererseits die Anwesenheit von Wasser nicht nöthig zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd; so wird dasselbe von absolutem Methylalkohol, Aethyl- und Amylalkohol, Aceton, Aether unter dem Einfluss des direkten Sonnenlichtes producirt, wonach die genannten Körper sauer reagiren (59).

KINGZETT (51) erklärt die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds aus Terpentinöl und feuchter Luft durch die Bildung des Körpers $C_{10}H_{14}O_4$, welcher mit Wasser in H_2O_2 und Kamphersäure zerfällt;

$$C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O = H_2O_2 + C_{10}H_{16}O_4.$$

Darstellung. *Zu* einer zur Neutralisation von 15 Grm. Bariumsuperoxydhydrat erforderlichen Menge Salzsäure werden 200 Cbcm. Wasser gegossen und zu der Flüssigkeit unter Eiskühlung 12 Grm. feuchtes zerriebenes Bariumsuperoxyd gegeben. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, fällt man das Barium durch Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, setzt wieder 12 Grm. Bariumsuperoxyd hinzu, filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat wird, wie oben angegeben noch 3 Mal behandelt, dann von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, welche Verunreinigungen von dem angewandten Superoxyd herstammen können, befreit. Letzteres geschieht dadurch, dass man dem Filtrat 2 bis 3 Grm. concentrirte Phosphorsäure und dann unter Eiskühlung überschüssiges Bariumsuperoxyd zusetzt. Befinden sich in der Flüssigkeit noch Oxyde, so werden diese durch Barytwasser entfernt, darauf wird rasch filtrirt, der Baryt mit Schwefelsäure in geringstem Ueberschuss gefällt, die Salzsäure durch Silbersulfat in genauester Weise — ein Ueberschuss muss wieder durch Chlorbarium gefällt werden — gebunden und die Schwefelsäure durch Barythydrat, Barytwasser oder gefälltes kohlensaures Barium gefällt. Dann concentrirt man im Vacuum über Schwefelsäure. Hat die Flüssigkeit die Concentration erreicht, dass in ihr 250 Vol. Sauerstoff enthalten sind, so fängt sie an, denselben abzugeben. Man verhindert letzteres durch Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure, worauf man weiter concentriren kann. Das Maximum der Concentiation ist mit dem Verhältniss 1 Vol. Flüssigkeit: 478 Vol. Sauerstoff erreicht.

Die so erhaltene, sehr concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd muss in mit Eis gekühlten Glasgefässen aufbewahrt werden, ist aber auch so nicht vollständig vor Zersetzung zu schützen (THÉNARD).

2. Man stellt zunächst Bariumsuperoxydhydrat $BaO_2 + 8H_2O$ auf folgende Weise dar.

Das käufliche Superoxyd wird fein gerieben in verdünnter Salzsäure gelöst, bis zur fast vollständigen Neutralisation der Säure. Dann wird filtrirt, das Filtrat gekühlt und so viel Barytwasser zugesetzt, dass alle Oxyde und die Kieselsäure fallen und ein schwacher Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat entsteht. Aus dem Filtrat fällt Barytwasser krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat. Dieses hält sich in feuchtem Zustande in verschlossenen Gefässen lange Zeit unzersetzt (63, 64).

---

pag. 97. 72) HOFFMANN, Ann. Chem. 136, pag. 188. 73) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 897. 74) BÖTTGER, DINGL. polyt. Journ. 209, pag. 157. 75) SCHÖNE, Ann. chem. 197, pag. 137. 76) BAUDRIMONT, Jahresber. 1866, pag. 160. 77) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 179. 78) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 78, pag. 92. 79) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 331. 80) THOMSEN, Thermoch. Unters. Leipzig 1882, pag. 57. 81) CAPRANICA u. COLOSANTI, Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 1105. 82) MIQUEL, Monit. scient. (3) 14, pag. 170. 83) TRAUBE, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 1111. 84) DAMMER, I, pag. 432, Stuttgart 1892. 85) KINGZETT, Chem. News 46, pag. 141. 86) FAIRLEY, Journ. of the chem. soc. of London 1877, pag. 1. 87) BERTHELOT, Bull. de la soc. chim. de Paris 34 (2), pag. 35; Compt. rend. 90, pag. 572. 88) BERZELIUS, Jahresber. 15, pag. 237. 89) LIEBIG, Ann. Pharm. 2, pag. 22. 90) BAYLAY, Phil. Mag. (5) 7, pag. 126. 91) BUNSEN, Gasom. Meth., pag. 267. 92) BRODIE, Phil. Trans. 1850 2, pag. 759; Jahresber. 1850, pag. 248, Lond. R. Soc. Proc. 11, pag. 442; Jahresber. 1861, pag. 104. 93) SCHÖNBEIN, Ann. Pharm. 108, pag. 157. 94) WELTZIEN, Ann. Pharm. 138, pag. 129; Jahresber. 1866, pag. 106. 95) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 146. 96) KURILOW, Chem. Centr. 1890 1, pag. 420. 97) FABER, Compt. rend. 102, pag. 703. 98) RICHE, Bull. soc. chim. 1860, pag. 178; Jahresber. 1860, pag. 66. 99) SCHÖNBEIN, Jahresber. 1859, pag. 59. 100) HOFMANN, Jahres-

Von diesem feuchten Superoxydhydrat trägt man in verdünnte Schwefelsäure (1:5) unter beständigem Umrühren so viel ein, bis nur noch ganz wenig freie Säure da ist. Nach dem Absetzen wird filtrirt und die letzten Spuren der Schwefelsäure mit Barytwasser entfernt (THOMSEN 64).

3. Zu Wasser, durch welches man einen starken Kohlensäurestrom leitet, wird unter Kühlung und Umrühren Bariumsuperoxydhydrat (s. vorher) in kleinen Portionen eingetragen. Sobald die Menge des gefällten Carbonats beträchtlich wird, giesst man die Lösung ab und wiederholt das Eintragen des Superoxyds. Das in geringen Mengen sich bildende Bicarbonat wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure entfernt [DUPREY (60), BALARD (61)].

4. Man trägt Bariumsuperoxyd in wässrige Flusssäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure unter starker Kühlung und filtrirt von dem ausgeschiedenen Fluorbarium bezw. Kieselfluorbarium ab (65).

Diese wenig empfehlenswerthe Methode hat HANRIOT (66) folgendermaassen modificirt:

Die aus Flusssäure und Superoxyd erhaltene Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, wodurch Eisen und Mangan fallen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange concentrirt, bis sie einen Gehalt von 15 Vol. wirksamen Sauerstoff aufweist. Dann wird durch partielles Ausfrieren der Gehalt auf 70 bis 80 Vol. gesteigert und im Vacuum weiter concentrirt oder unter 30 Millim. Druck destillirt, wobei ein Produkt von 267 Vol. Sauerstoff resultirt (67, 68, 69).

5. Kalium- oder Natriumsuperoxyd wird in eiskaltem Wasser gelöst und mit Kieselflussäure versetzt. Nach dem Filtriren concentrirt man bei 30° im Luftstrome und filtrirt vom ausgeschiedenen Kieselfluorkalium (70, 71).

6. HOFFMANN leitet Luft auf geschmolzenes Kalium und trägt das Produkt in Weinsäure oder Kieselflusssäure ein.

Eigenschaften: Das Wasserstoffsuperoxyd stellt im höchsten Grade der erreichbaren Concentration eine farblose, durchsichtige, syrupöse Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·453 vor, welche bei —30° noch nicht erstarrt. Es reagirt neutral, verflüchtigt sich im Vacuum schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber schwerer als Wasser, unzersetzt, besitzt einen herben, bittern, selbst bei grosser Verdünnung noch wahrnehmbaren Geschmack und ist ohne Geruch. Auf Lackmus- und Curcumapapier wirkt es bleichend. In concentrirter Lösung ruft es auf der Haut und Zunge sofort weisse Flecken hervor, verdickt den Speichel und veranlasst Jucken auf der Epidermis.

ber. 1865, pag. 125. 101) ENGLER u. NASSE, Jahresber. 1870, pag. 210. 102) MEISSNER, Jahresber, 1863, pag. 126 u. 144. 103) SCHÖNE, Ann. Chem. 196, pag. 239. 104) LENSSEN, Journ. f. prakt. Chem. 81, pag. 276; Jahresber. 1860, pag. 67. 105) MEISSNER, Jahresber. 1863, pag. 144. 106) STRUVE, Jahresber. 1869, pag. 194; 1873, pag. 188. 107) LÖW, Jahresber. 1870, pag. 215. 108) WELTZIEN, Jahresber. 1866, pag. 106. 109) SCHÖNE, Ann. Chem. 195. pag. 228. 110) SCHÖNBEIN, Jahresber. 1861, pag. 132. 111) ENGLER u. NASSE, Jahresber. 1870, pag. 210. 112) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 333. 113) SCHÖNE, Ber. d. D. chem. Ges. 1880, pag. 627. 114) SCHÖNE, Ber. d. D. chem. Ges. 1880, pag. 623. 115) ASCHOFF, Journ f. prakt. Chem. 81, pag. 487. 116) LUNGE, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 868. 117) BÄRWALD, Ber. d. D. chem. Ges. 1864, pag. 1204. 118) WERTHER, Jahresber. 1861, pag. 850. 119) WELLER, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 2592. 120) DENIGÈS, Compt. rend. 110, pag. 1007. 121) SCHÖNN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, pag. 41. 122) PICCINI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 151. 123) WELLER, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 2599. 124) PICCINI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 57. 125) JACKSON, Chem. News 47, pag. 157. 126) LENSSEN, Journ. f. prakt. Chem. 81, pag. 276. 127) BARRESWIL, Compt. rend. 16, pag. 1085. 128) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 80, pag. 257. 129) ASCHOFF, Journ. f. prakt. Chem. 81, pag. 401; Jahresber. 1860, pag. 163. 130) BRODIE, Lond. R. Soc. Proc. 11,

Ganz reines Wasserstoffsuperoxyd (?) soll nach HANRIOT (66) salpetersäureähnlich riechen und sauer reagiren.

Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich unter den mannigfaltigsten Bedingungen, wobei Sauerstoff und Wasser entstehen. Die Menge des ersteren ist unter 760 Millim. Druck bei 14° 475 mal so gross, als das Volum der ursprünglichen Flüssigkeit. Je verdünnter die Lösungen sind, desto besser halten sie sich. Gegenwart von Säure wirkt nach BERTHELOT (73) conservirend, während BÖTTGER (74) die Säure für überflüssig hält. Alkalien begünstigen die Zersetzung, daher eignet sich Glas nicht zum längeren Aufbewahren von Wasserstofisuperoxyd (THÉNARD).

Lässt man Wasserstofisuperoxyd auf pulverförmiges Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Platin, Silber tropfen, so tritt Zersetzung unter Explosion ein, welche, wenn der Versuch im Dunkeln vorgenommen wird, Feuererscheinung sichtbar werden lässt. Die Energie der Zersetzung wächst mit der Temperatur. Auf 100° plötzlich erhitzt, explodirt Wasserstoffsuperoxyd.

Durch den galvanischen Strom tritt ebenfalls Zersetzung ein und zwar ist das Wasserstoffsuperoxyd ein besserer Leiter als Wasser (66). Dagegen ist nach SCHÖNE (75) Wasserstoffsuperoxyd kein Elektrolyt; in seiner wässrigen angesäuerten Lösung zersetzt der Strom nur das Wasser, und der dabei auftretende Sauerstoff und Wasserstoff wirken dann zersetzend auf das Wasserstoffsuperoxyd ein (76, 77).

In Wasser und Alkohol ist das Wasserstoffsuperoxyd in jedem Verhältniss löslich. Nur wird der Alkohol mit der Zeit zersetzt. Aether nimmt ebenfalls beträchtliche Mengen auf und giebt sie nur an alkalisches oder an das 4fache Volum reinen Wassers beim Schütteln ab (78).

Verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd lassen sich auf dem Wasserbade, ohne dass Zersetzung eintritt, bis zu einem Gehalt von 72 Vol. wirksamen Sauerstofis concentriren (s. Darstellung No. 4). Auf niedere Temperaturen abgekühlt, scheiden sie reines Eis aus, so dass sie sich durch Ausfrieren concentriren lassen. Nach HANRIOT (66) scheint dies jedoch nicht immer zu gelingen, da sich dabei ein bei — 13 bis — 15° schmelzendes Hydrat bildet. (Vergl. GRAHAM-OTTO. Anorg. Chemie 1878, I, pag. 246 Anmerkg.).

---

pag. 442. 131) MOISSAN, Compt. rend. 97, pag. 96. 132) BERTHELOT, Compt. rend. 108, pag. 157 u. 477; 1889, 1, pag. 503. 133) BERTHELOT, Compt. rend. 108, pag. 24. 134) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 176. 135) THÉNARD, Compt. rend. 75, pag. 177. 136) GORGEU, Compt. rend. 110, pag. 958. 137) SCHÖNE, Ann. chem. 196, pag. 58. 138) LINDNER, Monit. scient. (3) 15, pag. 818. 139) LOEWNER, Dingl. polyt. Journ. 258, pag. 96. 140) KEYSER, Dingl. polyt. Journ. 257, pag. 436; Allg. österr. Techn. Ztg. 7, pag. 177. 141) GÖRING, Chem. Ztg. 13, pag. 560. 142) KOLLER, Chem. Centralbl. 1890, I, pag. 240. 143) SCHRÖTTER, Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 980. 144) SMITH, Arch. f. Pharm. (3) 2, pag. 350. 145) LUNGE, Dingl. polyt. Journ. 259, pag. 196. 146) HAMLET, Journ. of the chem. soc. of London 39, pag. 326. 147) BÖTTGER, Polyt. Notizbl. 1873, pag. 13. 148) GEIGER, Handb. d. Pharm. 4. Aufl. 1, pag. 213. 149) SCHRODT, Chem. Centralbl. 1884, pag. 67. 150) WEINGÄRTNER, Chem. Centralbl. 1884, pag. 287. 151) SCHÖNN, Dingl. polyt. Journ. 210, pag. 317. 152) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 79, pag. 65. 153) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 86, pag. 129. 154) STRUVE, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, pag. 274. 155) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 92, pag. 145 ff. 156) SCHÖNBEIN, Journ. f. prakt. Chem. 105, pag. 219. 157) BÖTTGER, Dingl. polyt. Journ. 210, pag. 317. 158) HAMEL, Compt. rend. 76, pag. 1023. 159) HOUZEAU, Compt. rend. 66, pag. 44. 160) SCHÖNE. Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 1696.

Bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd werden pro Molekel 21600 (79), 23059 (80) cal. frei. Die Bildung aus den Elementen verlangt (H_2O_2aq) = + 45298 cal, die Reduction durch H ($H_2O_2aqH_2$) + 91516 cal. (80).

Die physiologische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds äussert sich darin, dass das Rückenmark angegriffen wird, und der Harn Zucker aufweist. Die letale Dosis beträgt 6 bis 8 Cbcm. einer 4proc. Lösung pro Kgrm. Hund (81). Nach MIQUEL (82) wirkt es antiseptisch.

Constitution: Die gebräuchlichste Vorstellung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$H - O - O - H.$$

Dem gegenüber betont TRAUBE (83), dass gewisse Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds die doppelte Bindung des Sauerstoffmoleküls gegen den Wasserstoff erfordert, unbeschadet der Valenzen, welche zwischen den beiden Sauerstoffatomen bestehen. Sowohl die Wasserstoff- wie die Sauerstoffatome befinden sich in lockrer Bindung, womit sich die reducirende und oxydirende Wirkung erklärt. GEUTHER (84) schreibt $O = \overset{III}{H} - OH$, KINGZETT (85) $H_2 = \overset{IV}{O} = O$.

Chemisches Verhalten. Die die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch die verschiedensten Körper begleitenden Erscheinungen lassen sich folgendermaassen classificiren (THÉNARD).

1. Das Wasserstoffsuperoxyd wird in Wasser und Sauerstoff zersetzt, ohne dass die die Zersetzung hervorrufenden Körper nach Beendigung der Reaction eine Veränderung aufweisen.

2. Die Körper veranlassen nicht nur das Wasserstoffsuperoxyd, seinen Sauerstoff als Gas abzugeben, sondern thun dasselbe auch mit dem ihrigen, sie werden reducirt.

3. Viele Substanzen entwickeln den Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd nur zum Theil als Gas, mit dem übrigen verbinden sie sich, sie werden oxydirt.

4. Die Körper oxydiren sich mit dem ganzen hyperoxydisch gebundenen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds ohne jede Gasentwicklung.

1. Folgende Körper zerlegen concentrirte Wasserstoffsuperoxydlösung in Wasser und Sauerstoff, ohne sich zu verändern:

Kohle, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, ferner Manganoxyd, Manganhyperoxyd, Kobaltoxyd zersetzen mit grosser Heftigkeit. Weniger heftig wirken Quecksilber, Bleifeile, feines Wismuthpulver, Manganpulver, Eisenoxydhydrat, Kali- und Natronhydrat, selbst in wässriger Lösung, Magnesiahydrat, Nickeloxydhydrat. Eine langsame Zersetzung führen herbei: Kupfer, Nickel, Kobalt, Kadmium, Eisenoxydhydrat, Uranoxyd, Titanoxyd, Ceroxyd, Zinkoxyd, Barium-, Strontium-, Calciumhyperoxyde, kohlensaures Natron, doppelt kohlensaures Kali, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlorantimon, Chlormangan, salpetersaures Manganoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Silberoxyd.

Blutfaserstoff, Lungen-, Nieren- und Milzparenchym zersetzen ebenfalls ausserst stürmisch. Der dabei auftretende Sauerstoff ist vollständig kohlensäure- und stickstofffrei. Eiweiss, Thierleim, Harnstoff sind ohne Wirkung (THÉNARD).

Ausser von der feinen Vertheilung ist die Wirkung der meisten oben genannten Körper abhängig von der Verdünnung, Temperatur und Reaction der Flüssigkeit.

Bei saurer Lösung geht die Zersetzung nur sehr langsam vor sich. Auch bleiben die Metalle, ebenso wie in neutraler Lösung nicht ganz unberührt, sondern es entstehen oft leicht zersetzliche Oxyde, die sich in der vorhandenen Säure auflösen. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so verläuft die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds sehr energisch (86). Nach BERTHELOT (87) bildet sich bei Anwendung von fein vertheiltem Silber das Oxyd Ag_4O_3, welches sich in Säuren unter Sauerstoffentwicklung löst. Dieses Oxyd geht mit Wasserstoffsuperoxyd in das Oxyd Ag_2O_3 über, welch' letzteres wieder in Ag_4O_3 und Sauerstoff zerfällt.

$$Ag_4O_3 + 3H_2O_2 = 2Ag_2O_3 + 3H_2O$$
$$2Ag_2O_3 = Ag_4O_3 + 3O.$$

Die Erscheinung, dass Körper nur durch ihre Gegenwart zersetzend wirken, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, bezw. dass sie nach beendeter Reaction ihren früheren Zustand aufweisen, veranlasste BERZELIUS (88) zur Annahme einer besonderen katalytischen Kraft. LIEBIG (89) führte die Erscheinung auf die Eigenschaft pulvriger oder eckiger Körper zurück, Gasentwicklung herbeizuführen, bezw. zu befördern, eine Anschauung, die auch BAYLAY (90) unter Annahme einer physikalischen Katalyse im Gegensatz zur chemischen vertritt. [Vergl. auch BUNSEN (91), BRODIE (92), SCHÖNBEIN (93), WELTZIEN (94)]. BERTHELOT (95) erklärt die Erscheinung in vielen Fällen durch eine vorübergehende Bildung sauerstoffreicher Oxyde, die, wie oben beim Silber gezeigt, sofort nach dem Entstehen unter Sauerstoffentwicklung zerfallen, welche Vorgänge sich bis zum Ende der Reaction wiederholen. Für diese Auffassung sprechen das zuerst von THÉNARD, dann von BAYLAY beobachtete leicht zersetzliche sauerstoffreiche Kupferoxydhydrat von gelber Farbe, sowie die Entstehung von Cobaltperoxyd aus $Co(OH)_2$ welche beiden Körper sofort nach ihrer Bildung Sauerstoff entwickeln.

2. Eine reducirende Wirkung übt Wasserstoffsuperoxyd auf Platinhydroxyd, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, welche zu Metallen werden, sowie auf Mennige und Bleisuperoxyd aus, welche in die Oxyde übergehen. Die Reaction ist eine sehr stürmische; es entwickelt sich pro Mol. H_2O_2 1 Mol. O; die Hälfte des letzteren stammt aus dem reducirten Oxyd (THÉNARD). Vergl. TRAUBE (83) BAYLAY (90).

3) Eine oxydirende Wirkung verbunden mit Sauerstoffgasentwicklung tritt bei folgenden Körpern ein.

Selen, Arsen, Molybdän, Wolfram, Chrom werden in die entsprechenden Säuren übergeführt. Kalium und Natrium gehen in die Oxyde über und zwar unter Entflammung, oft auch unter Explosion. Zink verwandelt sich langsam in Zinkoxyd, Barythydrat in Bariumsuperoxyd, Kupferoxydhydrat in ein gelbes, höheres Oxyd, Manganoxydulhydrat in Hyperoxydhydrat, Kobaltoxydulhydrat in Oxydhydrat, Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat. Arsenige Säure oxydirt sich zu Arsensäure, Schwefelarsen und Schwefelmolybdän unter heftiger Feuererscheinung zu Schwefel-, Arsen- und Molybdänsäure, Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer gehen unter starker Wärmeentwicklung in die entsprechenden schwefelsauren Oxydsalze über. Schwefelwismuth und Schwefelzinn werden nur sehr schwach, Schwefelquecksilber und Schwefelsiber gar nicht oxydirt.

4. Oxydation ohne jede Gasentwicklung tritt in folgenden Fällen ein:

Schweflige Säure geht in Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff in Wasser, Schwefel und wenig Schwefelsäure über. Jodwasserstoff oxydirt sich zu Jod, und Wasser, Baryt, Strontian und Kalk zu Hyperoxydhydraten, Zinnoxydulhydrat zu Oxydhydrat, Cadmium-, Zink-, Manganhydroxyd zu ihren Superoxyden (96), Selenwasserstoff momentan zu Selen (97).

Das bis jetzt geschilderte Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds bezieht sich auf eine möglichst concentrirte Lösung desselben. Verdünnte Lösungen verhalten sich oft anders.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd reagiren derart, dass Wasserbildung und Sauerstoffentwicklung eintritt (99, 100, 101, 102, 103).

Schwefelsäure entwickelt aus Wasserstoffsuperoxyd ozonhaltigen Sauerstoff (98).

Ueber die Reaction der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren liegen widersprechende Versuchsresultate vor.

Brom verwandelt sich in Bromwasserstoff, indem es gleichzeitig Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd frei macht (SCHÖNBEIN, FAIRLEY). Chlor und Jod thun dasselbe (FAIRLEY). Bei Gegenwart von kohlensaurem Kali geht Jod in Jodwasserstoff über (LENSSEN 104). Jodwasserstoff bildet Jod und Wasser (SCHÖNBEIN). Bromwasserstoff wird zu Brom und Wasser, Chlorwasserstoff zu Chlor oder unterchloriger Säure und Wasser oxydirt (LENSSEN). Jodkalium zerfällt in Jod und Kali, namentlich bei Gegenwart von etwas schwefelsaurem Eisenoxydul in neutraler oder ohne letzteres in saurer Lösung (SCHÖNBEIN). Nach MEISSNER tritt in saurer Lösung nicht Zersetzung ein (105). Vergl. auch STRUVE (106), LÖW (107), WELTZIEN (108). Nach SCHÖNE (109) wird durch Wasserstoffsuperoxyd aus Jodkalium Jod abgeschieden, womit die Bildung von Kaliumhydroxyd verknüpft ist. Je verdünnter das Wasserstoffsuperoxyd ist, desto später tritt die Abscheidung ein; dieselbe erscheint aber sofort, wenn Ferrosulfat zugegen ist. — Ist die Wasserstoffsuperoxydlösung stärker als 0·2proc., so entwickelt sich unter heftigem Schäumen Sauerstoff; anderenfalls geht die Entwicklung dieses Gases ruhig vor sich. Die Reaction wird von etwa anwesenden Spuren Schwefel- oder Kohlensäure nicht beeinflusst. Eine selbst ganz geringe Menge Jodkalium, wenn auch noch so verdünnt, zersetzt grosse Mengen Wasserstoffsuperoxyd. SCHÖNE erklärt die Wirkung des Jodkaliums auf folgende Weise: Das Jodkalium setzt sich zuerst mit Wasserstoffsuperoxyd um in Kalilauge und Jodwasserstoff:

$$1.\ 2KJ + 2H_2O_2 = 2KOH + 2HJ.$$

Das Kalihydrat wird dann durch Wasserstoffsuperoxyd zu K_2O_2, der Jodwasserstoff zu Wasser und Jod oxydirt.

$$2.\ H_2O_2 + 2KOH = K_2O_2 + 2H_2O$$

$$3.\ H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2.$$

Jod und K_2O_2 setzen sich wieder um zu Jodkalium und Sauerstoff:

$$4.\ J_2 + K_2O_2 = 2KJ + O_2.$$

Nachher beginnt der Process von Neuem. Eine Grenze findet er in folgendem: Ist die Verdünnung gross, so wird nur ein Theil des Kalihydrats zu K_2O_2 oxydirt, so dass für die Umsetzung von Jod und K_2O_2 Jod im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Ueberschuss tritt mit einem Theil des Kalihydrats ausser Reaction. Dass letztere beiden Körper unverändert nebeneinander bestehen können, liegt nach SCHÖNBEIN (110) daran, dass das Jodkalium in grösserer Menge das Jod gegen das Kalihydrat schützt.

Auf ähnlichen Vorgängen beruht nach SCHÖNE die Einwirkung anderer Salze auf das Wasserstoffsuperoxyd. (Vergl. ENGLER und NASSE 111). Durch Bromkali wird letzteres in 22 Stunden vollständig, durch Chlorkalium zu ca. 25 %, durch Chlornatrium zu 5 % katalysirt.

Nach BERTHELOT (112) soll Jodkalium auf Wasserstoffsuperoxyd nur bei Gegenwart von Kohlensäure einwirken, was SCHÖNE (113) bestreitet.

Unterchlorige Säure entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd 2 Atome Sauerstoff:

$$H_2O_2 + HClO = H_2O + HCl + O_2 \quad (116).$$

Stickoxyd wird in eine saure Flüssigkeit verwandelt, die nach SCHÖNBEIN eine Verbindung von Wasser und Stickoxyd sein soll.

Ammoniak wird zu salpetrigsaurem Ammoniak oxydirt (SCHÖNBEIN).

Natronhydrat wird in die Verbindung $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, oder bei überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in $Na_2O_2 \cdot 4H_2O \cdot 2H_2O_2$ übergeführt.

Kaliumhydrat oxydirt sich zu K_2O_4, bezw. $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$; letzterer Körper ist sehr unbeständig.

Mit den Hydroxyden der Erdalkalien erzeugt Wasserstoffsuperoxyd Niederschläge, die die allgemeine Formel $RO_2 \cdot 8H_2O$ haben. Lässt man Wasserstoffsuperoxyd auf Bariumoxyd einwirken, oder versetzt man eine wasserstoffsuperoxydhaltige Bariumsalzlösung mit Ammoniak, so entsteht der Körper $BaO_2 \cdot H_2O_2$, eine Verbindung, die schon durch kaltes Wasser zerlegt wird. BERTHELOT glaubte die Verbindung $BaO_2 \cdot 7H_2O$ durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf überschüssiges Barythydrat erhalten zu haben. SCHÖNE (114) wies aber nach, dass diese Formel auf eine Verunreinigung des Produktes mit obigem Körper $BaO_2 \cdot H_2O_2$ zurückzuführen sei.

Mit Chlorkalk entwickelt Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Säure 4 At. Sauerstoff (115). Es finden folgende Reactionen statt:

1. $CaO_2Cl_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4Cl + 2H_2O$
2. $4Cl + 2H_2O_2 = 4HCl + 4O.$

Magnesium bildet mit Wasserstoffsuperoxyd eine weisse, in Wasser lösliche Masse, die WELTZIEN für Magnesiumhydrat anspricht.

Aluminium verwandelt sich nach der Gleichung

$$2Al + 3H_2O_2 = Al_2(OH)_6$$

in Thonerdehydrat (WELTZIEN).

Wasserstoffsuperoxyd färbt Molybdänsäure intensiv gelb, ohne dass Sauerstoffentwicklung auftritt. Die gelb gefärbte Lösung wird durch wiederholten Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wieder weiss, oft tritt dabei aber Sauerstoffentwicklung auf. Blaues Molybdänsaures Molybdän wird zuerst entfärbt, dann gelb (112). Molybdänsaures Ammon nimmt eine tiefgelbe Farbe an. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten grosse citronengelbe, monosymmetrische Krystalle mit 79·54 % MoO_3, 7·33 % NH_3, 3·13 % H_2O_2, 10 % H_2O Aehnliche Salze geben Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Silber-, Bariummolybdat (117, 118, 119, 120).

Titansäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd rothgelb gefärbt (SCHÖNE) unter Bildung eines höher oxydirten Titans, welches pro Molekel der ursprünglichen Titansäure 4 % lose gebundenen Sauerstoff (122), nach WELLER (123) 0·86 At. desselben enthält.

PICCINI (124) erhielt Körper, deren Zusammensetzung zwischen $2TiO_2 + O$ und $4TiO_2 + O$ schwankte, als er molekulare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Titansäure aufeinander einwirken liess. Nach JACKSON (125) hat das so erhaltene Reactionsprodukt in trocknem Zustande die Formel $5TiO_2 + O$.

Chromoxyd geht bei Gegenwart von Alkalien in Chromsäure über. Aus letzterer entsteht in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd blaue Ueberchromsäure, welche sich aber bei überschüssigem H_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung in Chromoxyd umwandelt (127, 128).

Je nachdem Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss vorhanden ist, entwickeln sich für 2 Mol. CrO_3 6 bis 9 At. Sauerstoff (129, 130).

Nach MOISSAN (131) kommt der blauen Chromverbindung die Formel $CrO_3 \cdot H_2O_2$ zu; sie ist also nicht Ueberchromsäure. Sie zerfällt bei höherer Temperatur oder durch Einwirkung von Mangan- bezw. Bleisuperoxyd, Mennige, Kohlenoxyd, Quecksilberoxyd leicht in Chromsäure, Wasser und Sauerstoff (131, 132).

Natrium entwickelt aus ihr Sauerstoff und Wasserstoff (131). BERTHELOT (132) führt die Färbung, welche auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einem Bichromat entsteht, auf die Bildung eines Körpers zurück, der aus Ueberchromsäure und einer braunen Verbindung $nCrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 3H_2O_2$ besteht. Letztere bildet sich nach der Gleichung:

$$(n + 2)CrO_3 + 6H_2O_2 = nCrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 3H_2O_2 + 6O + 3H_2O.$$

Sie zerfällt leicht in Chromsäure und Wasser.

$$nCrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot 3H_2O_2 = (n + 2)CrO_3 + 3H_2O.$$

Giebt man das Wasserstoffsuperoxyd zur Chromsäurelösung, so entsteht Chromoxyd, Wasser- und Sauerstoff:

$$2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3O_2.$$

Verfährt man aber umgekehrt, so spielen sich folgende Vorgänge ab:

$$2CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O$$

$$Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4O_2 + 4H_2O$$ [BERTHELOT (33)].

Mangansuperoxyd wird bei Gegenwart von Säure zu Oxydul reducirt (THÉNARD), letzteres in alkalischer Lösung zu Superoxyd oxydirt (BRODIE). Kaliumpermanganat in neutraler Lösung geht in Kalihydrat und Manganhyperoxydhydrat über, bei Gegenwart von Säure entsteht aus Uebermangansäure Manganoxydulsalz, (SCHÖNBEIN, ASCHOFF, BRODIE) und zwar bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung, bei $-12°$ ohne diese. Nach BERTHELOT (134) beruhen diese Vorgänge auf der Bildung eines an Sauerstoff sehr reichen Wasserstoffoxydes, vielleicht H_2O_3, das bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Wasser- und Sauerstoff zerfällt (135, 136).

In neutraler Lösung katalysirt Bleisuperoxyd das Wasserstoffsuperoxyd. Mit Bleiessig erzeugt letzteres in geringer Menge Bleisuperoxyd. Nach SCHÖNBEIN wird dieses durch H_2O_2 zu Bleioxyd reducirt.

Eisen und Eisenoxydul gehen in saurer, wie neutraler Lösung in Oxydhydrat, Oxydulsalze in Oxydsalze über (LENSSEN, SCHÖNBEIN, WELTZIEN). Bei Gegenwart von Kali wird Eisenoxydhydrat, sowie eisensaures Kalium zu Oxydul reducirt (SCHÖNBEIN), Kupferoxydul und Quecksilberoxydul verwandeln sich bei Gegenwart von Säure in Oxyd (LENSSEN), Kupferoxyd bei Gegenwart von Kali in Oxydul (SCHÖNBEIN).

Thallium wird zuerst zu Oxydhydrat, dann zu Oxydul. Letzteres verändert sich durch Wasserstoffsuperoxyd nicht.

Silberoxyd wird selbst bei Gegenwart von Salpetersäure theilweise reducirt; mit Salzsäure entsteht ein violettes Chlorsilber mit weniger als 1 At. Chlor auf ein At. Silber (THÉNARD).

Ferrocyanwasserstoff geht in Ferricyanwasserstoff, Ferricyankalium bei Gegenwart von Alkali in Ferrocyankalium über (LENSSEN). Nach WELTZIEN ist es gerade umgekehrt.

Durch Schwefelwasserstoff entfärbte Indigolösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd wieder blau gefärbt.

Blutkörperchen, Kuhpocken, Blatternlymphe, syphilitischer und Tripper-Eiter, wasserlösliche Proteïnstoffe zersetzen Wasserstoffsuperoxyd, verlieren aber diese Eigenschaften nach dem Erhitzen auf 90 bis 100°.

Von Blut befreite Muskeln, Myosin, Fibrin, Blutserum wirken ebenfalls energisch zersetzend.

Technische Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird zum Bleichen von Haaren, Federn, Knochen, Seide benutzt (138, 139, 140, 141, 142). Thiellay in London brachte zuerst unter dem Namen »Eau de Fontaine de Jouvence golden« verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung zur Blondfärbung dunkler Haare in den Handel, bis Schrötter (143) die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit aufklärte.

Smith (144) empfahl seine Verwendung für die Photographie, um die letzten Spuren von Natriumhyposulfit, welche die Bilder mit der Zeit gelb färben, zu beseitigen.

In der Bleicherei dient es zur Zerstörung von Chlor, Chlorkalk und schwefliger Säure (145).

Als Antiseptikum wurde es von Hamlet (146), Böttger (147), Geiger (148) empfohlen.

Schrodt (149) fand, dass das Sauerwerden der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd aufgehalten wurde.

Zur Conservirung von Bier ist es nicht geeignet (150).

Analytisches Verhalten.

Qualitative Analyse.

Unter den mannigfachen, oben beschriebenen Reactionen sind es nur wenige, die sich zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds eignen.

Besonders charakteristisch, aber an Empfindlichkeit von den anderen Reactionen übertroffen, ist die Chromsäureätherreaction. Zu ihrer Ausführung säuert man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, schichtet Aether darauf und fügt wenige Tropfen von Kaliumbichromat hinzu. Ist Wasserstoffsuperoxyd zugegen, so färbt sich der Aether in Folge Bildung von Ueberchromsäure blau.

Weit empfindlicher und ebenso charakteristisch ist die Titansäurereaction. In concentrirter Schwefelsäure gelöste Titansäure färbt sich auf Zusatz von H_2O_2 orange bis gelb (151).

Werden zu einer nicht sauren — Säure hält die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds auf — H_2O_2 haltigen Flüssigkeit einige Tropfen frisch bereiteten, jodkaliumhaltigen Stärkekleisters, dann ganz wenig einer verdünnten Eisenvitriollösung zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit blau (152).

Nach Schönbein kann man mit dieser Reaction noch 0·00000005 H_2O_2 nachweisen; sie kann aber nur bei Abwesenheit organischer Substanzen, auf welche Jod einwirkt, angewandt werden.

Traube (155) hat die Schönbein'sche Reaction dahin modificirt, dass er Jodzinkstärke, verdünnte Schwefelsäure, Eisenvitriol und einige Tropfen Kupfervitriollösung in die zu prüfende Flüssigkeit giebt.

In den Fällen, wo sich die Jodkaliumreaction nicht anwenden lässt, kann man sich der Indigoreaction bedienen. Indigo wird bei Gegenwart von Eisenvitriol entfärbt. Man kann auch so verfahren, dass man die Indigolösung durch Schwefelwasserstoff entfärbt und dann die zu untersuchende Flüssigkeit und etwas Eisenvitriol zugiebt. Tritt die blaue Farbe wieder ein, so ist Wasserstoffsuperoxyd vorhanden (155).

Wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit 1 oder 2 Tropfen verdünnter Bleiessiglösung und darauf mit wenig Jodkaliumstärkekleister und verdünnter Essigsäure versetzt, so tritt bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd Blaufärbung ein (153). STRUVE (154) verfährt so, dass er zu 100 Cbcm. der Flüssigkeit 3 Tropfen einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali und, falls dann Trübung eintritt, noch einige Tropfen verdünnter Bleiessiglösung giebt. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Filtriren mit Jodkalium-Stärkekleister und etwas Essigsäure auf Bleisuperoxyd wie oben untersucht.

Wird zu rothem Blutlaugensalz, das in neutraler Lösung mit Eisenchlorid- oder einer anderen Ferrisalzlösung gemischt ist, Wasserstoffsuperoxyd gegeben, so entsteht Berlinerblau.

Setzt man zu einer Wasserstoffsuperoxydlösung Guajaktinktur bis zur milchigen Trübung und fügt dann einige Tropfen eines kalt bereiteten Malzauszuges zu, so bläut sich die Mischung fast momentan. Mit dieser Reaction lässt sich nach SCHÖNBEIN (156) noch 0·0000001, nach SCHÖNE 0·00000005 H_2O_2 nachweisen.

Vollständig ammoniakfreies salpetersaures Silberoxydammoniak trübt sich beim Kochen mit wasserstoffsuperoxydhaltigen Flüssigkeiten sofort unter Abscheidung von Silber (157).

Quantitative Bestimmung.

Eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxydlösung wird mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt titrirt.

HAMEL (158) bestimmt den Sauerstoffgehalt im Wasserstoffsuperoxyd mittelst einer Chamäleonlösung, deren Titer dadurch ermittelt wird, dass der sich entwickelnde Sauerstoff in einer graduirten Glocke aufgefangen wird und man dann berechnet, wie viel Cubikcentimeter Permanganat dem entwickelten Sauerstoff entsprechen.

Nach HOUZEAU (159) wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem gemessenen Volum einer Schwefelsäure, welche im Liter 1·225 Grm. H_2SO_4 enthält, versetzt, darauf verdünnte Jodkaliumlösung zugegeben, das ausgeschiedene Jod durch Kochen vertrieben und der Rest der freien Säure mit titrirter Natronlauge bestimmt. Jeder Cubikcentimer der von dem zersetzten Jodkalium gebundenen Säure zeigt 0·431 Milligrm. H_2O_2 an.

Im Regen, Thau etc. weist SCHÖNE (160) das Wasserstoffsuperoxydhydrat auf colorimetrischem Wege nach. Er stellt H_2O_2-Lösungen dar, welche im Liter 0·1, 0·2, 0·3 bis 1·0 Milligrm. H_2O_2 enthalten, bringt von jeder derselben 25 Cbcm. in ein Stöpselglas, versetzt mit 0·5 Cbcm. einer 5 procentigen Jodkaliumlösung und ebenso viel eines sehr verdünnten Stärkewassers und lässt 6 Stunden stehen. Mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird in Bezug auf die anzuwendende Menge, dieselbe Menge des Jodkalis und des Stärkewassers genau ebenso verfahren und die Färbung derselben mit den 10 obigen Nuancen verglichen.

A. MATZDORFF.

Wein. Wein ist das aus den Beeren der Weintraube (*Vitis vinifera* L.) durch alkoholische Gährung unter Anwendung der »anerkannten« Kellerbehandlung erzeugte geistige Getränk.

Die Produktion des Weines ist aufs engste verknüpft mit der Cultur des Weinstocks. Dieser gedeiht am besten in solchen Gegenden, welche sich eines langen, warmen Sommers erfreuen. Sonnenwärme ist für das Reifen der Trauben unentbehrlich, während strenger Frost von der Rebe ziemlich gut vertragen wird. — Für die Cultur des Weinstockes kommen von europäischen Ländern besonders in Betracht: Frankreich, Italien, Spanien, Portugal, Oesterreich-Ungarn, Griechenland, Schweiz. Ausserhalb Europas wird Wein mit Erfolg angebaut an den afrikanischen Küstenländern des Mittelmeeres (Algier), in Kleinasien und in verschiedenen Staaten Nordamerikas (Californien). — Der Weinstock erfordert eine sehr sorgfältige Bodenbearbeitung und eine an Kali und Phosphorsäure reiche Düngung.

Zur Zeit sind etwa 2000 verschiedene Rebsorten bekannt und angebaut, welche indessen sämmtlich Varietäten der nämlichen Art *Vitis vinifera* L. sind. In den letzten Jahrzehnten sind mit Erfolg europäische Reben nach Amerika verpflanzt worden, andererseits sind auch nach Deutschland amerikanische Reben eingeführt worden, weil diese sich gegen die Reblaus (*Phylloxera devastatrix*) widerstandsfähiger erwiesen haben, als die heimischen.

Ein neu angelegter Weinberg wird etwa nach 8 Jahren ertragfähig, im Uebrigen aber ist das Lebensalter des Weinstockes ein sehr langes, angeblich bis zu 1000 Jahren. Anfang Juni blüht die Rebe, alsdann entwickelt sie ihre Früchte (Beeren), welche zu Rispen (fälschlich Trauben genannt) angeordnet sind. Zu Beginn ihrer Entwicklung enthalten die Weinbeeren besonders viel Gerbsäure. Diese nimmt später stark ab; an ihre Stelle treten freie Aepfelsäure und Weinsäure. Gegen das Ende der Entwicklung (gegen die Zeit der Reife hin) nehmen auch die freien Säuren ab, dafür erfolgt Bildung weinsaurer und saurer weinsaurer Salze und Aufspeicherung von Zucker, welcher wahrscheinlich von den Zellen der Beere selbst bereitet wird, denn ein Nachreifen der Weinbeeren, wie etwa beim Obst, findet nicht statt.

Der gesammte Fruchtstand (die Rispe) des Weinstockes wird »Weintraube« genannt. Die Frucht, welche die Samenkerne einschliesst, heisst »Weinbeere«; die ihrer Beeren beraubten Fruchtstiele heissen »Kämme«. Der durch Pressen der Beeren erhaltene Saft wird »Most« genannt, die beim Pressen hinterbleibenden Schalen und das Fruchtfleisch werden als »Mark« bezeichnet.

Zur Gewinnung von Wein werden nur die völlig reifen Trauben benützt. Die Bestimmung des richtigen Zeitpunktes der Lese, von welchem die Qualität des zu erwartenden Weines wesentlich abhängt, erfordert reiche Erfahrung. — Werden die Trauben über das Maximum der Reife hinaus am Stocke belassen, so verfallen sie der »Edelfäule«, welche durch den Pilz *Botrytis cinerea* bedingt wird. Im Verlaufe derselben veredelt sich die Qualität der Trauben, weil der Pilz verhältnissmässig mehr Säure als Zucker verzehrt. — Häufig werden auch die reifen Trauben am Stocke »geknickt«; sie werden hierdurch in Folge Verdunstung von Wasser gehaltreicher, d. h. reicher an Extraktivstoffen.

Zur Zeit der Reife sind die Trauben entweder weiss (gelb) oder blau. Auch die blauen Trauben liefern — mit Ausnahme der Färbertraube, deren Saft roth gefärbt ist — einen farblosen Most, können also wie die weissen auf Weisswein verarbeitet werden. Zu diesem Zwecke ist es erforderlich, die

Fruchtschalen, welche den Weinfarbstoff enthalten, möglichst rasch vom Most zu trennen. Lässt man dagegen die Fruchtschalen der blauen Trauben mit dem Moste vergähren, so extrahirt der bei der Gährung entstehende Alkohol den Weinfarbstoff der Fruchtschalen und man erhält Rothweine.

Krankheiten des Weinstocks.

Von Krankheiten bezw. Schädigungen, denen der Weinstock ausgesetzt ist, sind die wichtigsten:

1. Der Mehlthau, erzeugt die sogen. »Traubenkrankheit«. Wird bedingt durch die Entwicklung des Pilzes *Oidium Tuckeri* BERK, welcher insbesondere die Beeren befällt.

2. Die Blattfallkrankheit (falscher Mehlthau) entsteht dadurch, dass der Pilz *Peronospora viticola* die unteren Blattseiten in Gestalt weisser Flocken überzieht.

3. Die Reblauskrankheit. Zuerst 1864 beobachtet. Sie entsteht dadurch, dass die Larven der Rebstocklaus oder Reblaus *(Phylloxera vastatrix)* auf den Wurzeln der Rebe leben und sich vermehren. Sie bohren die Wurzeln an, so dass diese schliesslich in Fäulniss übergehen, und der Stock abstirbt.

4. Der Sauerwurm oder Traubenwickler. Das Weibchen eines Schmetterlings *Cochylis ambiguella* HB. *(Tortrix uvana* OK.) legt im Mai seine Eier an die Rebenblüthen. Schon die daraus entstehenden Räupchen (Heuwurm) können die Rebenblüthe völlig vernichten. Ende Juni verpuppen sich die Raupen, und sehr bald fliegt der Schmetterling aus. Dieser legt wiederum Eier an die Beeren und die aus diesen Eiern schlüpfenden Raupen (Sauerwurm) fressen die Beeren an.

Bereitung des Weines.

a) Der Most. Die erste Operation für die Bereitung des Weines besteht darin, dass man die Weinbeeren von den Kämmen ablöst. Dies geschieht entweder mit der Hand oder mit mechanischen Vorrichtungen (Kämmen, Rebelgitter). Die Traubenkämme dürfen mit dem Traubensaft nicht längere Zeit in Berührung sein, da die Qualität des Weines hierunter leiden würde. Die Beeren werden nunmehr zerquetscht d. h. in einen Brei verwandelt. Dies geschieht entweder durch Eintreten mit den Füssen, oder durch Zerstampfen mit hölzernen Keulen, in vollkommenster Weise in den sogen. Traubenmühlen durch Hindurchgehen durch zwei Walzen. Wichtig ist es, dass hierbei wohl die Beeren gedrückt, nicht aber die Kerne (Samen) mit zerquetscht werden. In der Regel erfolgt das Entfernen der Traubenkämme erst dann, wenn die Beeren schon zerquetscht sind.

Handelt es sich um die Gewinnung von Weisswein, so wird der Traubensaft aus dem Traubenbrei bald oder doch nach verhältnissmässig kurzer Zeit abgeschieden. Will man dagegen Rothwein erzeugen, so belässt man während der Hauptgährung die Beerenschalen in dem Most. In dem Maasse, als durch die Gährung Alkohol erzeugt wird, erfolgt durch den säurehaltigen Alkohol die Extraction des Weinfarbstoffes aus den Beerenschalen, zugleich werden die Kerne der Weinbeeren ausgezogen, wodurch der Gerbstoffgehalt der (rothen) Weine erhöht wird.

Die Abscheidung des Mostes aus dem Traubenbrei erfolgt durch Pressen (Keltern) verschiedenster Construction (Spindelpressen, hydraulische Pressen), neuerdings auch durch Centrifugen. Die Pressrückstände heissen »Trester«. — Durch eine Art fraktionirten Pressens gewinnt man Moste verschiedener Qualität.

Der von den Beeren abgepresste frische Saft heisst »Most«. Seine Zusammensetzung ist sehr schwankend; er enthält etwa 0·4 bis 2% Säure und 10 bis 30% Zucker, von den anderen Bestandtheilen abgesehen. Der frisch gewonnene Most ist in den verschiedenen Gegenden unter verschiedenen Namen (Süsser, Suser, Sauser), der in den Anfängen der Gährung begriffene Most unter dem Namen »Federweisser« ein sehr beliebtes Getränk. Soll der Most conservirt werden, d. h. soll er nicht in Gährung übergehen, so kann dies erreicht werden 1. durch Einschwefeln, 2. durch Abkühlen auf 0°, 3. durch Pasteurisiren, d. i. Erhitzen auf 65 bis 70°.

Kühlt man den Most unter 0° ab, so scheidet sich ein Theil des Wassers in nahezu reinem Zustande als Eis ab, während die davon getrennte Flüssigkeit nunmehr einen wesentlich concentrirteren Most darstellt (Glaciren).

Ueberlässt man den Most sich selbst, so geräth er bei geeigneten Temperaturen freiwillig in alkoholische Gährung. Die Gährung wird hervorgerufen durch Gährungserreger, welche in den Most zum Theil aus der Luft hineingelangen, zum Theil schon auf den Weinbeeren aufgesessen haben. In den letzten Jahren ist es gelungen, durch Reinzüchtung eine ganze Anzahl von Hefearten zu isoliren, welche die alkolische Gährung des Weines verursachen. Von diesen seien hier aufgeführt: *Saccharomyces ellypsoïdeus*, die gewöhnliche Weinhefe, *S. conglomeratus*, *S. apiculatus*, *S. exiguus*, *S. Resii*, *S. Pastorianus*. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht die Thätigkeit dieser Fermente nicht nur in der Erzeugung von Alkohol, vielmehr sind sie auch an der Bildung der Bouquetstoffe des Weines betheiligt. In der That hat man in den letzten Jahren Versuche gemacht, den Charakter von Weinen durch Einsäen bestimmter Weinhefearten in die Moste zu modificiren.

In wärmeren (südlichen) Gegenden, in welchen es zumeist auch an vortheilhaften Kelleranlagen mangelt, verläuft die Gährung meist bei Temperaturen gegen 15 bis 20° C. Sie ist dann verhältnissmässig stürmisch und der »Obergährung« des Bieres zu vergleichen. Die so erzeugten Weine sind reich an Alkohol (feurig), entbehren aber der geschätzten Bouquetstoffe, sie sind trocken und hart.

In Deutschland und den mehr nördlichen Theilen von Frankreich lässt man die Gährung bei niedrigen Temperaturen (8 bis 12°) vor sich gehen und erzielt damit eine ruhigere Gährung, welche, der Untergährung des Bieres vergleichbar, auf die Entwicklung der Bouquetstoffe von besonderem Vortheil ist.

In beiden Fällen aber, gleichgültig ob Ober- oder Untergährung stattfindet, kann man drei verschiedene Stadien der Gährung unterscheiden:

1. Die Hauptgährung, für deutsche Verhältnisse etwa 3 bis 4 Wochen dauernd,

2. die stille oder Jungweingährung, welche nochmals etwa 3 bis 4 Monate andauert und

3. die Lagergährung, welche bis zur vollkommenen Reife des Weines währt.

Zum Zwecke der Hauptgährung wird der Most in sogen. Gährfässer gebracht, welche durch verschiedenartig construirte Gährspunde wohl der entwickelten Kohlensäure zu entweichen gestatten, dagegen der Luft keinen Zutritt bieten oder diese zur Abhaltung schädlicher Keime wenigstens filtriren. Die Beobachtung des Gährungsvorganges erfolgt durch Ermittelung des specifischen Gewichtes. Bleibt dasselbe constant, so ist die Gährung als beendigt anzusehen,

Nachdem die Hauptgährung, bei welcher sich die Hefe als dichter Schlamm absetzt, beendet ist, kommt der Wein auf die Lagerfässer. In diesen scheidet sich während der Jungweingährung ausser Hefe auch noch Weinstein ab. Schliesslich kommt der Wein zur Lagergährung auf neue Fässer, in denen er nun bis zur vollkommenen Reife bleibt. Während des Gährungsverlaufes unterliegt der im Werden begriffene Wein noch der »kellermässigen Behandlung«, welche den Zweck hat, den Wein klar und haltbar zu machen und seine guten Eigenschaften zur Entwicklung zu bringen. Völlig flaschenreif, d. h. trinkbar wird der Wein erst nach 2 bis 3 Jahren.

Im Moste ist der Zucker als Dextrose (Glucose) und Lävulose (Fructose), die Weinsäure als Kaliumbitartrat enthalten. Im Verlaufe der Gährung zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlensäure, nebenbei aber bilden sich noch andere Substanzen, insbesondere Glycerin und Bernsteinsäure. Das im Most ursprünglich enthaltene Kaliumbitartrat wird bei der Hauptgährung in dem Maasse, als die gährende Flüssigkeit alkoholreicher wird, allmählich als »Weinstein« an den Wandungen der Lagerfässer abgeschieden. (Bei der Nachgährung erfolgt die Abscheidung des Weinsteins in Folge der niedrigeren Temperatur, bei welcher diese stattfindet).

Gleichzeitig aber findet während der (Haupt-) Gährung die Abscheidung der trübenden Eiweiss- und gummiartigen Substanzen statt, wodurch der Wein klar und für die Lagerfässser reif wird.

Kellermässige Behandlung. Diese hat, wie schon erwähnt, den Zweck, den Wein zu klären, haltbar zu machen und zu »entwickeln«.

Die wichtigsten Manupulationen sind: das Filtriren, welches durch verschiedene, Sand, Holzschliff u. dergl. Filtrir-Medien enthaltende Filter erfolgt.

In gewissen Fällen erfolgen Zusätze, sogen. »Schönen«, von Hausenblase, Leim, Gelatine, Eiweiss. Diese gehen mit dem Gerbstoff des Weines unlösliche Verbindungen ein, welche die sonst schwer zu entfernenden trübenden Bestandtheile mit sich niederreissen. — Anwendung finden ferner unter dem Namen »spanische Erde« sehr reine Kaolinsorten. Endlich sind hierher zu rechnen: Das Schwefeln der Fässer, das Ausschwenken derselben mit Alkohol (beide Manipulationen, um fremde Keime zu tödten) und der Verschnitt der Weine, um Produkte bestimmten Charakters herzustellen.

Weinverbesserung und -Vermehrung.

Nur in wenigen Jahren gelangen in unserem Klima die Weinbeeren so weit zur Reife, dass sie nach dem oben beschriebenen Verfahren ohne weiteres einen trinkbaren Wein liefern. In der Mehrzahl der Jahre macht sich eine besondere Behandlung des Mostes nothwendig. Während nämlich in guten Jahren die Weinbeere relativ wenig Säure und viel Zucker enthält, ist dies in schlechten Jahrgängen gerade umgekehrt: die Beere enthält viel Säure und wenig Zucker. Aufgabe des Weinproducenten ist es nun, dies Verhältniss so zu corrigiren, dass durch die Gährung ein trinkbarer Wein resultirt. Indessen sei noch bemerkt, dass alle Weinverbesserungsverfahren zur Voraussetzung haben, dass die Zusammensetzung des Mostes vorher bekannt ist. Zu diesem Zwecke bestimmt man a) den Säuregehalt des Mostes durch Titriren mit Natronlauge, b) den Zuckergehalt und zwar entweder aräometrisch durch sogen. Mostwaagen (nach Oechsle, v. Babo, Wagner, Balling) oder durch Polarisation, am genauesten gewichtsanalytisch nach Allihn.

Die wichtigsten Verfahren sind folgende: 1. Das Chaptalisiren, von dem französischen Minister Chaptal herrührend, besteht darin, dass dem Moste oder Weine ein Theil der freien Säure durch Zusatz von Calciumcarbonat (Marmorstaub) entzogen wird, während man den fehlenden Zucker durch Zusatz von Rohrzucker, reinem Traubenzucker oder Invertzucker ergänzt. Ueber die einzuhaltenden Verhältnisse s. u. »Gallisiren«. Um 6 Thle. Säure zu entziehen, setzt man 5 Thle. Marmorstaub zu. (Der Zusatz erfolgt zweckmässig erst zum fertigen Wein).

Das Chaptalisiren bezweckt lediglich eine Verbesserung und keine Vermehrung des Weines.

2. Das Gallisiren. Der Erfinder dieses Verfahrens, Dr. Gall, ging von der im Allgemeinen richtigen Annahme aus, dass die Bedingungen zur Erlangung eines guten Weines dann am günstigsten seien, wenn der Most 24% Zucker, 0·6% freie Säure und 75·4% Wasser enthalte. (Nach Mohr 0·5% Säure, 20% Zucker.)

Hat man also einen Most von 16·7% Zucker, 0·8% Säure und 82·5% Wasser, so sind, um ihn auf 0·6% Säure und 24% Zucker zu bringen, 18% Wasser und 15·3% Zucker zuzusetzen. Auf diese Weise erzielt man eine Vermehrung des Mostes von 100 Thln. auf 133 Thle. In ganz schlechten Jahrgängen steigt der Säuregehalt oft auf 1·4—1·6%; das Gallisiren würde, auf diese Weise angewendet, alsdann zur »Weinpantscherei« ausarten. Um dies zu vermeiden, setzt man nach dem Verfahren von Gall den Säuregehalt um ein beträchtliches herab und entfernt einen weiteren Theil der Säure durch Entsäuerung mit Calciumcarbonat; man verbindet also das Gallisiren mit dem Chaptalisiren.

3. Das Petiotisiren besteht darin, dass man auf die Weintrester Zuckerwasser aufgiesst und diese Mischung der Gährung überlässt. Man erhält so Getränke, welche natürlich weniger Säure enthalten als Naturwein, aber in Bezug auf Alkoholgehalt und Bouquet diesem gleichkommen. Durch Vermischung der ersten Auszüge mit dem normal vergohrenen Wein lassen sich recht brauchbare Getränke herstellen. Die späteren Auszüge werden mit Weinsäure versetzt und liefern den sogen. »Haustrunk« oder »Tresterwein«. Dieselben Trester können mehrmals hintereinander zum Vergähren von Zuckerwasser benutzt werden. Da alle diese Produkte immer noch wohlschmeckend und bouquetreich sind, so geht daraus hervor, dass die Schalen der Weinbeeren an der Bildung des Bouquets wesentlich betheiligt sind.

4. Das Gypsen. Dasselbe geschieht namentlich in Frankreich und anderen südlichen Ländern vorzugsweise bei Rothweinen, um eine schnellere Klärung herbeizuführen, die Farbe des Weines zu erhöhen und grössere Haltbarkeit zu erzielen. Man bestreut zu diesem Zwecke die Trauben mit nicht unbedeutenden Mengen Gyps. Dieser setzt sich mit dem Kaliumbitartrat des Weines in der Weise um, dass sich Calciumbitartrat bildet, welches abgeschieden wird, und Kaliumbisulfat, welches in Lösung bleibt.

Man erkennt daher das stattgehabte Gypsen im Weine an der Erhöhung des Schwefelsäuregehaltes. Um einen auffällig hohen Schwefelsäuregehalt herabzumindern, machen die Producenten bisweilen Zusätze von Baryt- und Strontiansalzen.

Der zulässige Gehalt an Schwefelsäure ist in den meisten Ländern gesetzlich normirt.

5. Das Scheelisiren besteht in einem Zusatz von Glycerin zum fertigen Wein. Letzterer wird dadurch haltbarer und vollmundiger. Der Zusatz ergiebt sich analytisch aus der Verschiebung des Gehaltes an Glycerin zum Alkoholgehalt.

6. Das Alkoholisiren besteht in Zusätzen von Alkohol zu alkoholarmen Weinen zum Zweck der Conservirung. In Deutschland ist der Alkoholzusatz gesetzlich beschränkt. Die meisten südlichen Weine erhalten erhebliche Zusätze von Alkohol.

Südweine, Süssweine.

Diese besitzen im Gegensatz zu den vorstehend besprochenen Weinen einen ganz anderen Charakter. Sie sind in den meisten Fällen alkoholreicher*), ferner enthält der fertige Wein noch unvergohrenen Zucker in verschiedenen Mengen.

Ihre Bereitung erfolgt nach verschiedenen Methoden:

1. Ausbruchweine. Diese werden hergestellt aus besonders reifen, am Stock etwas geschrumpften edlen Trauben; hierher gehören die rheinischen »Ausbruchweine«. Ferner dadurch, dass am Stock getrocknete Beeren (Trockenbeeren, Cibeben) mit gewöhnlichem Wein ausgelaugt werden. Hierher gehören die süssen Ungarweine (Tokajer, Ruster, Menescher). Ein Theil der Trockenbeeren wird wohl auch durch Zucker ersetzt.

2. Gekochte Weine. Man setzt dem Most während der Hauptgährung künstlich (durch Kochen oder Eindampfen) concentrirten Most zu. Hierher gehören die griechischen Malvasiaweine, ferner der spanische Malaga.

3. Liqueurweine. Diese werden in der Weise dargestellt, dass die Gährung des Mostes durch reichlichen Zusatz von Alkohol unterdrückt wird. Auf diese Weise behalten die Weine einen Theil des Zuckers, ferner besitzen sie meist einen hohen Alkoholgehalt, aber der Alkohol ist nur zum Theil durch Gährung in dem Weine selbst entstanden.

Krankheiten und Fehler des Weines.

Hierunter versteht man Veränderungen, denen der Wein im Verlaufe der Gährung bis zum Verbrauch unterliegt. Aufgabe der kellermässigen Behandlung ist es, das Auftreten dieser Abweichungen vom Normalen zu verhindern oder zu beseitigen. Die eigentlichen Krankheiten entstehen meist durch das Hineingelangen und die reichliche Entwicklung schädlicher Keime. Die wichtigsten dieser Veränderungen sind:

Der Kahm oder die Kuhnen. Es bildet sich auf der Oberfläche meist junger, alkoholarmer Weine eine zarte, weisse Haut, welche allmählich stärker wird, schliesslich das Aussehen eines Thiergekröses annimmt. Die Erscheinung wird bedingt durch den Kahmpilz (*Mycoderma vini*). Dieser spaltet den Alkohol in Kohlensäure und Wasser. Durch Schwefeln wird der Pilz zerstört.

Der Essigstich äussert sich dadurch, dass der Wein allmählich immer saurer (durch Bildung von Essigsäure) wird. Die Ursache der Krankheit ist das Essigsäureferment (*Bacillus aceticus*). In den Anfangsstadien der Krankheit ist Schwefeln wirksam. Wo dieses nicht hilft, muss der Wein pasteurisirt oder auf Essig verarbeitet werden. Dem Essigstich unterliegen besonders Rothweine.

Das Zäh- oder Langwerden tritt besonders bei gerbsäurearmen (weissen) Weinen auf. Der Wein wird schleimig und fadenziehend. Die Ursache dieser Krankheit ist ein Ferment (*Bacillus viscosus vini* KRAMER).

Das Bitterwerden befällt meist Rothweine und ist auf die Thätigkeit eines noch unbekannten Fermentes zurückzuführen, welches der Gerbstoff zersetzt.

---

*) Hierzu sei bemerkt, dass durch Gährung allein eine höchstens 16 Vol.-§ Alkohol enthaltende Flüssigkeit entstehen kann. Bei höherem Alkoholgehalt stirbt die Hefe ab.

Das Umschlagen oder Abstehen äussert sich durch Verschwinden des Alkohols und Zersetzung der Säure, zugleich wird der Wein braun. Der Geruch wird unangenehm, der Geschmack fade. Auch diese Krankheit wird durch Mikroorganismen verursacht.

Das Braunwerden (Roth- Rostig- Fuchsigwerden) kommt vermuthlich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs zu Stande. Es kommt namentlich bei Weissweinen vor, welche aus faulenden Beeren gewonnen werden. Der Wein wird dunkler und scheidet dunkle Niederschläge ab. Aehnlichen Veränderungen unterliegen auch Rothweine.

Das Schwarz- oder Blauwerden ist auf die Einwirkung von Eisensalzen (welche durch eiserne Geräthe, Werkzeuge, Nägel etc. in den Wein gelangen) auf die Gerbsäure des Weines zurückzuführen. Der Wein ist bei hohem Eisengehalt direkt dunkel, bei geringem Eisengehalt dunkelt er erst unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs nach.

Das Böcksern (Bockeln, der Schwefelgeruch des Weines) wird durch Anwesenheit geringer Mengen Schwefelwasserstoff bedingt, welcher auf verschiedenen Wegen in den Wein gelangt. Durch Lüften wird der Geruch beseitigt.

Andere Weinfehler sind: Schimmelgeschmack, verursacht durch das Abziehen auf verschimmelte Fässer, Hefegeschmack, durch zu langes Lagern auf der Hefe, Holzgeschmack oder Fassgeschmack, durch Abziehen auf neue Fässer.

Mäusegeruch entsteht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes auf Extraktivstoffe des Weines.

Weingesetzgebung.

Die Weinfrage ist in den meisten Ländern durch entsprechende Gesetze geregelt. Für Deutschland kommt das »Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892« in Betracht, dessen wesentliche Bestimmungen hier aufgeführt werden sollen. Ausserdem sollen im folgenden auch die wichtigsten Bestimmungen der ausserdeutschen Gesetzgebung berücksichtigt werden.

I. Auszug aus dem deutschen Reichsgesetz betreffend den Verkehr mit Wein etc. vom 20. April 1892.

§ 1.

Die nachbenannten Stoffe, nämlich:

Lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dergl.),
Bariumverbindungen,
Borsäure,
Glycerin,
Kermesbeeren,
Magnesiumverbindungen,
Salicylsäure,
Unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit,
Unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker,
Strontiumverbindungen,
Theerfarbstoffe,

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, dürfen Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, Anderen als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden.

§ 2.

Wein, weinhaltige oder weinähnliche Getränke, welchen, den Vorschriften des § 1 zuwider, einer der dort bezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten, noch verkauft werden.

Dasselbe gilt für Rothwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in 1 Liter Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in 2 Grm. neutralen schwefelsauren Kaliums vorfindet. Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rothweine nicht Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

§ 3.

Als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzblatt, pag. 145.) ist nicht anzusehen:

1. Die anerkannte Kellerbehandlung einschliesslich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. dergl.), von Kochsalz, Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen; jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols bei Weinen, welche als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Raumtheil auf 100 Raumtheile Wein betragen;
2. Die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein;
3. Die Entsäuerung mittelst reinen, gefällten, kohlensauren Kalks;
4. Der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässriger Lösung; jedoch darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandtheilen nicht unter die bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden.

§ 4.

Als Verfälschung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 ist insbesondere anzusehen die Herstellung von Wein unter Verwendung

1. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder theilweise ausgepresste Trauben;
2. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe;
3. von Rosinen, Korinthen, Saccharin oder anderen, als den in § 3 No. 4 bezeichneten Süssstoffen, jedoch unbeschadet der Bestimmung im Absatz 3 dieses Paragraphen;
4. von Säure oder säurehaltigen Körpern oder von Bouquetstoffen;
5. von Gummi oder anderen Körpern, durch welche der Extraktgehalt erhöht wird, jedoch unbeschadet der Bestimmungen in § 3 No. 1 und 4.

Die unter Anwendung eines der vorbezeichneten Verfahren hergestellten Getränke oder Mischungen derselben mit Wein dürfen nur unter einer ihre Beschaffenheit erkennbar machenden oder einer anderweiten, sie von Wein unterscheidenden Bezeichnung (Tresterwein, Hefenwein, Rosinenwein, Kunstwein oder dergl. feilgehalten oder verkauft werden).

Der blosse Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein gilt nicht als Verfälschung bei solchen Weinen, welche als Dessertweine (Süd-Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

§ 5.

Die Vorschriften in den §§ 3 und 4 finden auf Schaumweine nicht Anwendung.

§ 6.

Die Verwendung von Saccharin und ähnlichen Süssstoffen bei der Herstellung von Schaum- oder Obstwein einschliesslich Beerenobstwein ist als Verfälschung im Sinne des § 10 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 anzusehen.

§ 10.

Die Vorschriften des Gesetzes vom 14. Mai 1879 bleiben unberührt, soweit die §§ 3 und 6 des gegenwärtigen Gesetzes nicht entgegenstehende Bestimmungen enthalten. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 11.

Der Bundesrath ist ermächtigt, die Grenzen festzustellen, welche

a) für die bei der Kellerbehandlung in den Wein gelangenden Mengen der im § 3 No. 1 bezeichneten Stoffe, soweit das Gesetz selbst die Mengen nicht festsetzt, sowie
b) für die Herabsetzung des Gehaltes an Extraktstoffen und Mineralbestandtheilen im Falle des § 3 No. 4

maassgebend sein sollen.

Bekanntmachung betreffend die Ausführung des Gesetzes über den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken. Vom 29. April 1892.

...... Bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiet entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung

a) der Gesammtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1·5 Grm., der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1·1 Grm., der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 Grm.,

b) der Gehalt an Mineralbestandtheilen nicht unter 0·14 Grm.,

n einer Menge von 100 Cbcm. Wein herabgesetzt werden.

Frankreich.

1. **Loi Griffe** vom 14. August 1889.

Art. 1. Niemand darf unter der Bezeichnung »Wein« ein anderes Erzeugniss versenden, verkaufen oder feilhalten, als dasjenige der Gährung von frischen Trauben.

Die übrigen Artikel enthalten strenge Bestimmungen (Declarationszwang im weitesten Sinne) für Tresterweine *(vin de sucre)* und Rosinenweine *(vin de raisins secs)*.

2. **Gesetz betreffend die Fabrikation und die Besteuerung von Rosinenwein.** Vom 26. Juli 1890.

Art. 2. Wer Rosinenweine fabriciren will, um damit Handel zu treiben, muss dies zuvor anzeigen und sich alljährlich mit einem Erlaubnissschein gegen Zahlung der einmaligen Summe von 125 Frcs. und vierteljährlich vorauszuzahlende Abgaben (décimes) versehen.

Loi Brousse. Vom 11. Juni 1891.

Art. 1. Das Gährungsprodukt von Trestern frischer Trauben mit Wasser, sei es mit oder ohne Zusatz von Zucker, sowie das Gemisch eines solchen Erzeugnisses mit Wein, gleichviel in welchem Mengenverhältnisse, darf nur unter der Bezeichnung »Tresterwein« *(vin de marc)* oder »gezuckerter Wein« *(vin de sucre)* versandt, verkauft oder feilgehalten werden.

Art. 2. Als Nahrungsmittelfälschung im Sinne des Gesetzes vom 27. März 1851 gilt jeder Zusatz zu Wein, gezuckertem oder Tresterwein oder Rosinenwein

1. von irgend welchen Farbstoffen,
2. von Chemikalien *(produits)* wie Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Salicyl-, Borsäure und ähnlichen,
3. von mehr als 1 Grm. Kochsalz auf 1 Liter.

Art. 2. Es ist verboten, gegypste Weine, die mehr als 2 Grm. Kalium- oder Natriumsulfat im Liter enthalten, feilzuhalten, zu verkaufen oder zu liefern.

Italien. **Reglement** vom 3. August 1890.

Art. 137. Verboten wird der Verkauf von Wein, welcher durch Krankheit (Sauer-, Bitter-, Schleimigwerden u. s. w.) merklich verändert ist, desgleichen von Wein, welcher durch Kahmbildung u. dergl. an Geschmack erheblich verloren hat oder schädliche Stoffe enthält.

Art. 138. Weine, welche viele Keime der genannten Krankheiten enthalten und daher wenig haltbar sind, dürfen, soweit sie noch nicht merklich verändert sind, nur nach besonderer Behandlung, welche ihre Haltbarkeit sicher stellt, in den Handel gebracht werden.

Art. 139. Verboten wird der Zusatz der nachstehend aufgeführten Stoffe, sowie der solche Stoffe enthaltenden Gemische zum Wein: Lösliche Barium-, Magnesium-, Aluminium-, Bleisalze, Glycerin, Salicylsäure, Schwefelsäure, unreiner Aethylalkohol, Stärkezucker, Saccharin.

Art. 140. Der Zusatz künstlicher Farbstoffe zum Wein ist verboten.

Art. 141. Desgleichen ist der Verkauf von Weinen verboten, welche mehr Sulfate enthalten, als 2 Grm. schwefelsaurem Kali auf den Liter entspricht.

Oesterreich. Gesetz vom 21. Juni 1880.

§ 1. Die Erzeugung weinähnlicher Getränke (gewöhnlich »Kunstwein« genannt), desgleichen die Erzeugung von Getränken aus Traubensaft durch eine Versetzung oder Vermischung desselben mit anderen Stoffen, die nicht lediglich dazu dienen sollen, die Beschaffenheit des Weines zu verbessern oder ihn dauerhafter zu machen, sondern dazu dienen, die Menge des weinhaltigen Erzeugnisses zu vermehren, darf, wenn das Erzeugniss zum Verkauf oder Ausschank bestimmt ist, nur als erwerbs- und einkommensteuerpflichtiges Gewerbe betrieben werden und unterliegt den Bestimmungen der Gewerbeordnung. — Hiervon ausgenommen ist die Erzeugung von Tresterwein und *vino piccolo* bei einer auf eigenem Bau und eigener Mostfechsung beschränkten Einkelterung.

§ 3. Die Verwendung von Stärkezucker zur Erzeugung der im § 1 bezeichneten Getränke ist verboten.

§ 4. Getränke, welche auf die in § 1 bezeichneten Arten erzeugt worden sind, dürfen unter einer für Wein üblichen Bezeichnung weder angekündigt, noch feilgehalten, verkauft, noch ausgeschänkt werden.

Ungarn. Gesetz vom 30. Juni 1893.

§ 1. Es ist verboten, Kunstwein zu erzeugen oder zu fabriciren, sowie derartigen Wein, in welcher Weise immer, in Verkehr zu bringen.

Dieser § verbietet ferner die Ankündigung und den Vertrieb der zur Herstellung von Kunstweinen dienenden Materialien.

§ 2. Als Kunstwein ist jeder Wein zu betrachten:

a) welcher nicht ausschliesslich aus Trauben, bezw. Traubenmost bereitet wird;

b) welchem ausser raffinirtem Sprit oder Çognak Wasser oder welche andere Stoffe immer beigemischt werden.

Ein solcher Wein, welcher im Wege der den Principien rationeller Kellermanipulation entsprechenden Verbesserung des aus Trauben bereiteten natürlichen Mostes hergestellt wird, kann als Kunstwein nicht betrachtet werden.

§ 3. Solchen Naturwein, welcher auch mit ausländischen Rosinen versüsst wurde, unter der Benennung »Tokajer-«, »Hegyaljaer-«, oder »Szamorodner-« Wein in Verkehr zu bringen, ist verboten.

Die gleichzeitig mit diesem Gesetz publicirte Ausführungsverordnung, welche ihres Umfanges wegen hier auch nicht im Auszuge wiedergegeben werden kann, setzt die zulässigen Manipulationen im Einzelnen fest. Beispielsweise gestattet sie das Zuckern für alle Weine mit Ausnahme der in der Tokajer Weingegend erzeugten.

Schweiz. Für die einzelnen Cantone existiren verschiedene Gesetze bezw. Verordnungen. Im Wesentlichen stimmen ihre Anforderungen untereinander überein. Als Typus geben wir nachstehende Verordnung des Cantons Bern im Auszug wieder.

Canton Bern. Verordnung vom 19. März 1890.

§ 4. Wein ist das durch alkoholische Gährung aus dem Safte der frischen Trauben ohne jeden Zusatz bereitete Getränk.

§ 5. Rothe Weine sollen ihren Farbstoff einzig der blauen Beerenhülse verdanken. Für Weine, die zum Verkaufe bestimmt sind, ist somit jeder Zusatz fremder Farbstoffe verboten.

§ 6. Kunstwein, incl. Trockenbeerweine und durch Zusatz fremder Stoffe veränderte, wie gallisirte, chaptalisirte, petiotisirte, avinirte und Tresterweine, sowie deren Verschnitte mit Naturweinen dürfen nur unter einer, ihrer Herstellungsweise genau entsprechenden Bezeichnung verkauft werden.

§ 7. . . . . . Mittelst Gyps geklärte (plâtrirte) Weine dürfen pro Liter höchstens 2 Grm. schwefelsaures Kalium enthalten.

§ 8. . . . . . Zusätze schädlicher Stoffe, wie Salicylsäure, Borsäure, Borax u. dergl. sind untersagt.

Untersuchung des Weines.

In Nachstehendem geben wir diejenigen Methoden an, welche bei der Untersuchung des Weines anzuwenden sind. Es sei darauf hingewiesen, dass alle diese Methoden auf Vereinbarungen*) beruhen, daher streng einzuhalten sind. Die Resultate werden in Grammen für 100 Cbcm. angegeben.

Da der Wein gemessen wird, ist es nothwendig, ihn vor dem Abmessen stets auf die Normaltemperatur von 15° C. zu bringen.

1. Specifisches Gewicht.

Die Bestimmung desselben erfolgt meist zu dem Zwecke, um die Identität von Weinen festzustellen. Sind z. B. mehrere Flaschen Wein der gleichen Sorte eingeliefert worden, so empfiehlt es sich, zunächst deren Identität durch Bestimmung des specifischen Gewichtes zu controliren. Man kann folgende Methoden anwenden:

a) Durch Pyknometer. In diesem Falle benutzt man zweckmässig Pyknometer nach REISCHAUER mit eingeschliffenen Stopfen und zwar solche von 50 bis 100 Cbcm. Inhalt.

b) Durch die MOHR-WESTPHAL'sche Waage. Falls man diese anwendet, muss das Instrument vorher sorgfältig durch pyknometrische Bestimmungen controlirt sein.

c) Durch Aräometer. Auch diese müssen vorher mit Hilfe des Pyknometers justirt sein, ausserdem aber müssen diese Instrumente so fein sein, dass sie noch das Ablesen der 4. Decimale gestatten.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes sind genau bei 15° C. auszuführen. Von den angeführten Methoden giebt a) die zuverlässigsten Ergebnisse, b) hat den Vortheil schneller Ausführbarkeit, sowie geringen Bedarfes an Material, c) giebt brauchbare Resultate, wenn die Aräometer gut justirt sind, bedarf aber meist einer grösseren Menge von Material wie a und b.

Da die älteren Analysen die aus 100 Grm. Wein erhaltenen Gramme, die neueren aber die aus 100 Cbcm. Wein erhaltenen Gramme angeben, so ist ein Vergleich zweier solcher Analysen nur nach einer auf die Kenntniss des specifischen Gewichtes gegründeten Umrechnung möglich.

2. Alkohol.

Die Bestimmung des Alkohols kann entweder direkt oder indirekt erfolgen:

a) Direkt. Man bringt in ein Kölbchen von etwa 200 Cbcm. Fassungsraum 50 Cbcm.**) Wein (bei 15° gemessen), sowie einige Bimsteinstückchen, setzt einen Kugelaufsatz auf, verbindet diesen mit einem Kühler und destillirt nun über einem Drahtnetz auf freiem Feuer $\frac{2}{3}$ des Weines in ein 50 Cbcm. haltendes Pyknometer ab. Alsdann füllt man das Destillat mit destillirtem Wasser bis zu 50 Cbcm. bei 15° auf und bestimmt das specifische Gewicht der wohldurchmischten Flüssigkeit bei 15° C. entweder durch Wägung im Pyknometer, oder durch die MOHR-WESTPHAL'sche Waage oder mit Hilfe von Aräometern. Aus dem specifischen Gewicht ergiebt sich der Alkoholgehalt der Flüssigkeit direkt nach den WINDISCH'schen Alkoholtabellen.

---

*) Beschlüsse der vom kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission zur Vereinbarung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden.

Protokoll über die kommissarischen Berathungen betreffend die Untersuchung von Mosten und Weinen in Neustadt a. H. am 6. August 1893.

**) Bei Anwendung von 100 Cbcm. verdoppeln sich alle Zahlen bezw. Verhältnisse.

Den im Kolben verbliebenen Destillationsrückstand benützt man zweckmässig zur Bestimmung der Phosphorsäure oder des Extraktgehaltes (indirekt).

Verursacht der Wein beim Destilliren starkes Schäumen, so kann man ihm vor der Destillation eine Messerspitze Tannin zusetzen, indessen ist dies in der Mehrzahl der Fälle nach unseren Erfahrungen nicht nöthig. — Es ist gegen diese Bestimmung eingewendet worden, dass die Resultate nicht genau sein können, weil mit dem Alkohol auch flüchtige Säuren in das Destillat übergehen. Dies muss als richtig zugegeben werden, indessen ist der Fehler so unbedeutend, dass er für gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Will man ihn ausschliessen, so kann man

α) dem Wein vor der Destillation einen Zusatz von reiner Magnesia machen zur Bindung der vorhandenen freien Säuren, oder β), wie vorher angegeben ohne Zusatz von Magnesia $\frac{2}{3}$ des Weines abdestilliren, das Destillat bis zu 50 Cbcm. auffüllen und alsdann unter Zusatz von Magnesia nochmals destilliren, wiederum auf 50 Cbcm. auffüllen und das specifische Gewicht bei 15° bestimmen.

Zur Ausführung mehrerer Bestimmungen nebeneinander hat LANDMANN*) einen besonderen Destillations-Apparat angegeben.

b) Indirekt. Man bestimmt das specifische Gewicht des Weines (P) pyknometrisch bei 15° C. Alsdann dampft man 50 Cbcm. des Weines in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein, bringt den Rückstand noch warm (um das Ausscheiden von Kaliumbitartrat zu vermeiden) in ein Pyknometer und füllt nach dem Erkalten bis zu 50 Cbcm. auf. Man bestimmt alsdann das specifische Gewicht des entgeisteten, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines (P_1) und berechnet die Differenz zwischen P_1 und P. Diese Differenz ($P_1 - P$) stellt diejenige Zahl dar, um welche der Weingeistgehalt das specifische Gewicht des Weines erniedrigt hatte. Zieht man diese Zahl (d. h. die gefundene Differenz) von 1·000 ab, so erhält man das specifische Gewicht einer wässrigen Weingeistlösung von dem nämlichen Alkoholgehalt, wie ihn der Wein ursprünglich besass. — Man beachte, dass man durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des ursprünglichen und des entgeisteten Weines sowohl die Alkoholbestimmung, als auch die Extraktbestimmung zu controliren vermag.

Arbeitet man mit dem Pyknometer, so genügen zu der genannten Bestimmung 50 Cbcm. Bei Anwendung der WESTPHAL'schen Waage muss man 100 Cbcm., bei Benutzung von Spindeln 200 Cbcm. Wein in Arbeit nehmen.

Sonstige Bestimmungsmethoden.

α) GEISSLER's Vaporimeter. Eignet sich nicht zu genauen Bestimmungen wegen der bekannten, nicht zu vermeidenden Fehlerquellen. Ist nur dann zu empfehlen, wenn kleine Muster vorliegen und ungefähre Bestimmungen genügen.

β) SALLERON's Destillirapparat. Giebt trotz seiner einfachen Construction recht brauchbare Resultate. Durch Anwendung richtig geaichter Pipetten und Kölbchen statt des beigegebenen plumpen Messgefässes lässt sich die Brauchbarkeit noch erhöhen.

γ) Der von der Steuerbehörde vorgeschriebene Apparat entspricht dem unter a) angegebenen.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXII, pag. 516.

3. Extrakt.

Die Bestimmung kann gleichfalls auf direktem oder indirektem Wege geschehen.

a) Direkt. Man beachte, dass die im Nachstehenden angegeben Verfahren auf Vereinbarungen beruhen, also genau inne gehalten werden müssen.

1. Bei zuckerarmen Weinen, welche nicht mehr als 0.5 Gramm Zucker in 100 Cbcm. enthalten: 50 Cbcm. des Weines werden in einer 75 Cbcm. fassenden Platinschale mit flachem Boden von 85 Centim. Durchmesser, 20 Millim. Höhe, im Gewicht von etwa 20 Gramm (sogen. Weinschale) im Wasserbade bis zum dicken Extrakt eingedampft, alsdann 2½ Stunden hindurch im Wasserbadtrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

2) Bei zuckerreichen Weinen d. h. solchen, welche in 100 Cbcm. mehr als 0·5 Gramm Zucker enthalten: Man verdampft entweder eine geringere Menge Wein oder 50 Cbcm. entsprechend verdünnten Weines, so dass etwa 1·0 bis 1·5 Gramm Extrakt schliesslich zur Wägung gelangen. Die zu verdampfende Menge oder die zweckmässige Verdünnung ist entweder durch einen Verdampfungsversuch zu bestimmen oder aus der indirekten Extraktbestimmung zu berechnen.

Man achte auf die äusseren Eigenschaften des erhaltenen Weinextraktes: Spiessige Krystalle in demselben weisen auf Mannit, dünnflüssige Beschaffenheit weist auf Zusatz von Glycerin hin. Das gewogene Extrakt benutzt man zur Aschenbestimmung.

b) Indirekt. Man bestimmt das specifische Gewicht des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllten Weines bei 15° + C. Aus dem so gefundenen specifischen Gewicht ergiebt sich der Extraktgehalt aus den Tabellen von Balling, Schultze, Hager.

Die Ausführung der indirekten Extraktbestimmung ist für alle Fälle zu empfehlen, da sich aus den specifischen Gewichten des ursprünglichen, sowie des entgeisteten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines eine Controlle für die Alkoholbestimmung, sowie für die direkte Bestimmung des Extraktes ergiebt.

Die direkte Bestimmung des Extraktes, bei welcher übrigens stets etwas Glycerin mit verdampft, giebt vergleichbare Resultate nur bei extraktarmen Weinen. Bei diesen stimmen direkte und indirekte Bestimmung gut überein. — Bei extraktreichen Weinen ist die indirekte Bestimmung der direkten vorzuziehen und zwar benutze man für concentrirte Weine die Tabellen von Balling und Schultze. Jedenfalls ist stets anzugeben, nach welcher Tabelle der Extraktgehalt indirekt bestimmt wurde.

Nach Skalweit entsprechen die Hager'schen Zahlen den dünneren Weinen besser, die Schultze'schen besser den körperreichen. Gut stimmende Angaben werden erhalten, wenn man das Mittel aus den Angaben von Hager und Schultze zieht.

Das Protokoll der Versammlung zu Neustadt a. H. vom 6. August 1893 empfiehlt bei Süssweinen die indirekte Methode unter Benutzung der Schultze-schen Tabelle. Von den so erhaltenen Werthen ist in jedem Falle der Werth von 0·3 Gramm in Abzug zu bringen. Bei allen Weinen, deren specifisches Gewicht nach dem Entgeisten und Auffüllen 1·050 und darüber beträgt, ist die Tabelle von Halenke und Möslinger anzuwenden.

Tabelle zur Bestimmung des Extraktgehaltes aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines (Hager, Schultze) (s. folgende Seite).

Hager	Spec. Gew.	Schultze	Hager	Spec. Gew.	Schultze	Hager	Spec. Gew.	Schultze	Hager	Spec. Gew.	Schultze
0·84	1·0038	1·00	1·39	1·0063	1·64	1·94	1·0088	2·28	2·48	1·0113	2·92
0·86	1·0039	1·02	1·42	1·0064	1·67	1·96	1·0089	2·30	2·50	1·0114	2·94
0·88	1·0040	1·05	1·44	1·0065	1·69	1·98	1·0090	2·33	2·52	1·0115	2·97
0·90	1 0041	1·06	1·46	1·0066	1·72	2·00	1·0091	2·35	2·54	1·0116	2·99
0·92	1·0042	1·10	1·48	1·0067	1·74	2·03	1·0092	2·38	2·57	1·0117	3·02
0·94	1·0043	1·13	1·50	1·0068	1·77	2·05	1·0093	2·41	2·59	1·0118	3·05
0·96	1·0044	1·15	1·52	1·0069	1·79	2·07	1·0094	2·43	2·61	1·0119	3·07
0·98	1·0045	1·18	1·55	1·0070	1·82	2·09	1·0095	2·46	2·64	1·0120	3·10
1·00	1·0046	1·21	1·57	1·0071	1·84	2·11	1·0096	2·48	2·66	1·0121	3·12
1·02	1·0047	1·23	1·59	1·0072	1·87	2·14	1·0097	2·51	2·68	1·0122	3·15
1·04	1·0048	1·26	1·61	1·0073	1·90	2·16	1·0098	2·53	2·70	1·0123	3·17
1·06	1·0049	1·29	1·64	1·0074	1·92	2·18	1·0099	2·56	2·72	1·0124	3·20
1·08	1·0050	1·31	1·66	1·0075	1·95	2·21	1·0100	2·58	2·75	1·0125	3·23
1·10	1·0051	1·34	1·68	1·0076	1·97	2·23	1·0101	2·61	2·77	1·0126	3·25
1·12	1·0052	1·36	1·70	1·0077	2·00	2·25	1·0102	2·64	2·79	1·0127	3·28
1·15	1·0053	1·39	1·72	1·0078	2·02	2·27	1·0103	2·66	2·82	1·0128	3·30
1·17	1·0054	1·41	1·75	1·0079	2·05	2·30	1·0104	2·69	2·84	1·0129	3·33
1·19	1·0055	1·44	1·77	1·0080	2·07	2·32	1·0105	2·71	2·86	1·0130	3·35
1·22	1·0056	1·46	1·79	1·0081	2·10	2·34	1·0106	2·74	2·88	1·0131	3·38
1·25	1·0057	1·49	1·82	1·0082	2·12	2·36	1·0107	2·76	2·90	1·0132	3·41
1·27	1·0058	1·51	1·84	1·0083	2·15	2·38	1·0108	2·79	2·92	1·0133	3·43
1·30	1·0059	1·54	1·86	1·0084	2 17	2·40	1·0109	2·82	2·94	1·0134	3·46
1·32	1·0060	1·56	1·88	1·0085	2·20	2·42	1·0110	2·84	2·96	1·0135	3·48
1·34	1·0061	1·59	1·90	1·0086	2·23	2·44	1·0111	2·87	2·98	1·0136	3·51
1·37	1·0062	1·62	1·92	1·0087	2·25	2·46	1·0112	2·89	3·00	1 0137	3·54

Tabelle zur Trockensubstanzbestimmung aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines bei 15° C. nach HALENKE und MÖSLINGER.

Spec. Gew.	100 Cbcm. = Grm. Trockensubstanz	Spec. Gew.	100 Cbcm. = Grm. Trockensubstanz	Spec. Gew.	100 Cbcm. = Grm. Trockensubstanz	Spec. Gew.	100 Cbcm. = Grm. Trockensubstanz
1·050	13·13	1·066	17·34	1·081	21·32	1·096	23·71
1·051	13·39	1·067	17·61	1·082	21·58	1·097	23·98
1·052	13·66	1·068	17·87	1·083	21·85	1·098	25·85
1·053	13·92	1·069	18·14	1·084	22·11	1·099	26·11
1·054	14·18	1·070	18·40	1·085	22·38	1·100	26·38
1·055	14·44	1·071	18·66	1·086	22·65	1·101	26·65
1·056	14·71	1·072	18·93	1·087	22·91	1·102	26·92
1·057	14·97	1·073	19·19	1·088	23·18	1·103	27·18
1·058	15·23	1·074	19·46	1·089	23·44	1·104	27·45
1·059	15·50	1·075	19·72	1·090	24·24	1·105	27·72
1·060	15·76	1·076	19·99	1·091	24·51	1·106	27·99
1·061	16·02	1·077	20·25	1·092	24·78	1·107	28·22
1·062	16·29	1·078	20·52	1·093	25·05	1·108	28·48
1·063	16·55	1·079	20·78	1·094	25·31	1·109	28·75
1·064	16·82	1·080	21·05	1·095	25·58	1·110	29·02
1·065	17·08						

4. Glycerin.

Je nachdem zuckerarme oder zuckerreiche Weine vorliegen, ist die eine oder die andere der nachfolgenden, vereinbarten Methoden anzuwenden. Sämmtliche Methoden bezwecken die Abscheidung des Zuckers als in Alkohol unlöslichen Zuckerkalk.

a) Bei gewöhnlichen Weinen: 100 Cbcm. Wein werden auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porcellanschale auf etwa 10 Cbcm. eingedampft. Dann setzt man etwa 5 Grm. Quarzsand, sowie Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und verdampft bis fast zur Trockne. Zu dem Rückstand giebt man in kleinen Antheilen unter gutem Durchrühren 50 Cbcm. Alkohol von 96%, erwärmt auf dem Wasserbade (unter Umrühren) und bringt den gleichmässigen Brei auf ein Filter. Auf diesem wäscht man den Rückstand unter Umrühren mit einem Glasstabe mit schwach erwärmtem Alkohol (96%) aus, bis 150 bis 200 Cbcm. Alkohol verbraucht sind. Man verdunstet den weingeistigen Auszug im Wasserbade bis zur Consistenz eines zähen Syrups oder destillirt den Alkohol auch ab.

Nach dem Erkalten fügt man zu dem Verdampfungsrückstand 10 Cbcm. absoluten Alkohol (99·5%), worin sich die zähe Masse meist völlig auflöst, dann setzt man 15 Cbcm. wasserfreien Aether hinzu. Es entsteht eine milchige Ausscheidung, die sich harzartig an die Wandungen des Gefässes festsetzt. Man lässt die Flüssigkeit im verschlossenen Kolben bis zur Klärung stehen und giesst oder filtrirt (Nachwaschen mit einer Mischung von 10 Thln. Alkohol und 15 Thle. Aether) sie in ein Wägegläschen mit Glasstopfen von etwa 50 Cbcm. Inhalt bei 40 Millim. Höhe. In diesem verdunstet man den Auszug zunächst an einem warmem Orte, sodann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, trocknet eine Stunde lang im Wasserbad-Trockenschrank und wägt nach völligem Erkalten im Exsiccator.

b) bei Süssweinen (welche mehr als 5 Grm. Zucker in 100 Cbcm. enthalten) setzt man zu 50 Cbcm. in einem geräumigen Kolben etwas Quarzsand, sowie eine hinreichende Menge pulverigen gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 Cbcm. Weingeist von 96 Vol.% zugefügt, der sich bildende Niederschlag wird absetzen gelassen, darauf durch Filtration gesammelt und mit Weingeist von 96% nachgewaschen.

Das Filtrat wird durch Abdestilliren oder Verdampfen auf etwa 10 Cbcm. gebracht und nun unter Zusatz von Quarzsand und Kalk, wie unter a) angegeben ist, weiter verarbeitet.

Was hier zur Wägung gelangt, ist natürlich nicht reines Glycerin. Es ist empfohlen worden, in dem gewogenem Rückstande die Asche und den Zucker zu bestimmen, indessen wird die Glycerinbestimmung hierdurch nicht genauer, ausserdem trägt die vorstehend mitgetheilte Methode dem Grundsatz »*in dubio pro reo*« mehr Rechnung, als wenn man Asche und Zucker von dem gefundenen Glycerin abziehen würde. Um einigermaassen übereinstimmende Werthe zu erhalten, sind alle angeführten Bedingungen streng einzuhalten, insbesondere ist dafür zu sorgen, dass der Zucker als Zuckerkalk möglichst vollständig abgeschieden wird und dass der Niederschlag in eine gut auswaschbare Form gebracht wird. Dies bietet bei gewöhnlichen Weinen nicht Schwierigkeiten. Bei Süssweinen ist zu beachten, dass man genügende Mengen von Kalk und Sand zusetzt. Auf je 1 Grm. in Lösung befindlichen Extraktes wende man zweckmässig 1 Grm. pulverförmiges Kalkhydrat und 1·5 Grm. Quarzsand an.

In den letzten Jahren sind wiederholt Anstrengungen gemacht worden, die Glycerinbestimmung exakter zu gestalten. Von den gemachten Vorschlägen, welche sich übrigens bisher nicht eingebürgert haben, seien folgende hier angeführt.

Als Glycerin-Benzoat. Die Methode beruht auf der Beobachtung von BAUMANN, dass Glycerin, wenn man es in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, als Glycerindibenzoat unlöslich abgeschieden wird. R. DIETZ (Zeitschr. physiol. Chem. VI, pag. 5) macht folgende Angaben:

Da die Kohlehydrate gleichfalls unlösliche Benzoate geben, so sind dieselben zunächst abzuscheiden und zwar hat dies in der nämlichen Weise zu erfolgen (durch die Calciumverbindungen), wie dies vorher unter a) und b) angegeben wurde. Die geklärte alkoholisch-ätherische Lösung wird abgedunstet, alsdann löst man den (nicht getrockneten) Rückstand in soviel Wasser, dass die Lösung 1 ⅌ Glycerin enthält. Man verwendet ein etwa 0·1 Grm. Glycerin entsprechendes Volumen, fügt 5 Cbcm. Benzoylchlorid, sowie 35 Cbcm. Natronlauge (von 10 ⅌) hinzu und schüttelt 15 Minuten ohne Unterbrechung. Man sammelt die ausgeschiedene Verbindung, wäscht sie auf gewogenem Filter mit Wasser aus und trocknet 2 bis 3 Stunden bei 100°. Nach DIETZ erhält man ein Gemenge von Glycerindi- und tribenzoat. 0·1 Grm. Glycerin entsprechen = 0·385 Grm. Estergemenge.

Eine Modifikation dieser Methode wurde von v. TÖRRING (Zeitschr. angew. Chem. 1889, pag. 362) angegeben. TÖRRING dampft den Wein mit Gyps ein, extrahirt mit Alkohol, setzt zur alkoholischen Lösung Wasser zu und verjagt den Alkohol durch Verdampfen. Der Rückstand wird zur Trennung nicht flüchtiger Antheile des Extraktes im Vacuum bei 180° destillirt. Im Destillat wird das Glycerin nach DIETZ bestimmt.

5. Freie Säuren.

(Gesammtmenge der sauer reagirenden Bestandtheile des Weines). Man wendet 25 Cbcm. Wein an und bestimmt die freie Säure durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali. Bei Weissweinen setzt man einige Tropfen Lackmustinktur hinzu und bestimmt den genauen Neutralitätspunkt durch Tüpfelung auf empfindliches Lackmus-Postpapier. Bei Rothweinen ist ein Zusatz von Lackmustinktur nicht erforderlich; hier ist der Weinfarbstoff selbst Indicator. Enthalten Weine reichliche Mengen von Kohlensäure, so sind sie von dieser durch kräftiges Schütteln möglichst zu befreien.

Das zur Neutralisation verbrauchte Alkali ist auf Weinsäure zu berechnen.

6. Flüchtige Säuren.

Man bringt in einen Kolben von 300 Cbcm. Fassungsraum 50 Cbcm. Wein, fügt eine Messerspitze Tannin (zur Vermeidung des Schäumens) hinzu und verbindet den Kolben einerseits mit einem LIEBIG'schen Kühler, andererseits mit einer als Dampfentwickler dienenden Kochflasche. Man destillirt nun im Wasserdampfstrome 200 Cbcm. ab und leitet die Destillation so, dass der Wein zu Ende des Versuches höchstens auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens concentrirt ist. Zu empfehlen ist der Apparat von LANDMANN (Zeitschr. analyt. Chem. 22, pag. 516).

Das Destillat wird mit Lackmustinktur versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Normallauge titrirt. Das verbrauchte Alkali berechnet man auf Essigsäure.

Zieht man die zur Neutralisation der flüchtigen Säure verbrauchte Menge Alkali von der zur Neutralisation der Gesammtsäure verbrauchten Menge Alkali

ab, so erhält man die zur Bindung der fixen (nicht flüchtigen Säure) erforderliche Menge Alkali, welche auf Weinsäure zu berechnen ist.

7. Weinstein und freie Weinsäure.

a) Qualitative Prüfung auf freie Weinsäure: Man versetzt 20 bis 30 Cbcm. Wein mit gefälltem und dann fein geriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtrirt nach einer Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20proc. Lösung von Kaliumacetat und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muss bei möglichst gleich bleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nöthig.

Die Methode lässt zunächst den Wein bei einer bestimmten Temperatur mit Weinstein sättigen. Alsdann wird etwa noch vorhandene freie Weinsäure in Weinstein übergeführt, welcher nunmehr ausfallen muss. Zur Erlangung verwerthbarer Ergebnisse ist es nothwendig, den ganzen Versuch in möglichst gleichmässiger Temperatur (z. B. im Keller) durchzuführen.

b) Quantitative Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure. In zwei verschliessbaren Gefässen werden je 20 Cbcm. Wein mit 200 Cbcm. Aetheralkohol (gleiche Volumen) gemischt, nachdem der einen Probe 2 Tropfen einer 20proc. Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0·2 Grm. Weinsäure) zugesetzt worden waren. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (zwischen 0 bis 10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltrirt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und titrirt. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder sauer sein. Der Zusatz einer zu grossen Menge Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet.

Der Faktor für Weinstein ist = 0·01881 + 8 Milligrm. Correktur für 100 Cbcm. Wein. 100 Thle. Weinstein sind = 79·74 Thle. Weinsäure. Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob in dem Filtrat von der Gesammtweinsäurebestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetatlösung noch ein Niederschlag entsteht.

In besonderen Fällen ist die Methode von Barth und Nessler anzuwenden. — Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Werth der Methoden.

8. Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure.

Methoden zur Bestimmung bezw. Trennung dieser Säuren können zur Zeit nicht empfohlen werden.

9. Salicylsäure.

Zum Nachweise derselben sind 100 Cbcm. Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu verdunsten und die wässrige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisenchloridlösung zu prüfen.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung genügt es, den beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibenden Rückstand, der nochmals aus Chloroform umzukrystallisiren ist, zu wägen.

Zum Nachweise sehr kleiner Mengen von Salicylsäure ist das Verfahren von Röse*) zu empfehlen.

---

*) Archiv für Hygiene 1886, IV, pag. 127.

10. Borsäure.

Nach Meissl (Zeitschr. analyt. Chem. 1882, pag. 531) gelingt der Nachweis noch von 0·001 bis 0·002 Grm. in folgender Weise:

100 Cbcm. Wein werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche löst man in möglichst wenig concentrirter Salzsäure, filtrirt von der Kohle ab und dampft das Filtrat zur Trockne, bis alle überschüssige Salzsäure verdampft ist. Hierauf befeuchtet man mit stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinktur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Menge von Borsäure erscheint der Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth. Die mit Curcuma geprüfte Asche kann noch zur Hervorbringung der grünen Flammenreaction benutzt werden.

Man beachte, dass sehr geringe Mengen von Borsäure auch in normalen Weinen vorkommen (Soltsien, Ripper, Baumert).

11. Gerbstoff.

Falls eine quantitative Bestimmung des Gerbstoffes (event. des Gerb- und Farbstoffes) erforderlich erscheint, so ist die Neubauer'sche Chamäleon-Methode anzuwenden. In der Regel genügt folgende Art der Beurtheilung des Gerbstoffgehaltes:

In 100 Cbcm. Wein werden, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freien Säuren bis auf 0·5 Grm. abgestumpft. Sodann fügt man 1 Cbcm. einer 40 proc. Natriumacetatlösung und zuletzt tropfenweise unter Vermeidung eines Ueberschusses 10 proc. Eisenchloridlösung hinzu. 1 Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0·05 Grm. Gerbstoff. — Junge Weine sind durch energisches Schütteln von der absorbirten Kohlensäure zu befreien.

12. Zucker.

Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumcarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, welche mehr als 0·5 Grm. Zucker in 100 Cbcm. enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet bezw. Allihn angegebenen Modifikationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niedrigem Zuckergehalte mit gereinigter Thierkohle, bei hohem Zuckergehalte mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumcarbonat zu versetzen.

Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker (s. Polarisation) hin, so ist der Zucker nach Inversion der Lösung (Erhitzen mit Salzsäure) in der angeführten Weise nochmals zu bestimmen. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen.

Kupferlösung: 500 Cbcm. enthalten 34·639 Grm. reines, lufttrocknes, krystallisirtes Kupfersulfat.

Seignettesalzlösung: 500 Cbcm. enthalten 173 Grm. krystallisirtes Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat.

Zum Gebrauche werden gleiche Volumen beider Lösungen, welche getrennt aufzubewahren sind, gemischt.

In völlig vergohrenen, zuckerarmen Weinen kann der Zucker nach dem bekannten Fehling'schen Verfahren titrimetrisch bestimmt werden.

Bei zuckerreichen Weinen ist wie folgt zu verfahren: Man neutralisirt 100 Cbcm. Wein genau mit Natronlauge, entfernt den Alkohol durch Eindampfen auf $\frac{1}{3}$ und füllt mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen wieder auf. Roth-

weine werden vor dem Eindampfen entweder durch Thierkohle oder durch Bleiessig und Natriumcarbonat (s. o.) entfärbt.

Man stellt nun durch einen titrimetrischen Versuch den ungefähren Zuckergehalt fest, und verdünnt den Wein so, dass er etwa 1% Zucker enthält. Man verfährt nun nach ALLIHN*) wie folgt:

Man mischt in einer Porcellanschale 30 Cbcm. Kupfersulfatlösung, 30 Cbcm. Seignettelsalzösung, sowie 60 Cbcm. Wasser und erhitzt zum Sieden. Alsdann lässt man 25 Cbcm. der auf rund 1% Zucker eingestellten und filtrirten Lösung zufliessen und erhält noch 2 Minuten im Sieden. — Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird vor der Wasserluftpumpe durch ein Asbestfilter filtrirt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen, alsdann getrocknet und im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer reducirt. Das Resultat ist auf Traubenzucker zu berechnen.

Der der erhaltenen Kupfermenge entsprechende Betrag an Traubenzucker ergiebt sich direkt aus der von ALLIHN aufgestellten Tabelle.

Enthält der Wein neben reducirendem Zucker noch Rohrzucker, so ist die nämliche Bestimmung auch noch mit dem invertirten Weine auszuführen.

Zum Zwecke der Inversion erhitzt man 200 Cbcm. Wein in einem ¼ Liter-Kolben mit 10 bis 15 Tropfen Salzsäure von 1·11 spec. Gew. ½ Stunde lang im lebhaft siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten ist die Zuckerlösung wie oben angegeben zur Bestimmung nach ALLIHN vorzubereiten.

Tabelle zur Ermittelung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen nach ALLIHN.

Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Cu Milligr.	Traubenzucker Milligr.
10	6·1	54	27·9	98	49·9	142	72·3	186	95·2	230	118·5
12	7·1	56	28·8	100	50·9	144	73·4	188	96·3	232	119·6
14	8·1	58	29·8	102	51·9	146	74·4	190	97·8	234	120·7
16	9·1	60	30·8	104	52·9	148	75·5	192	98·4	236	121·7
18	10·0	62	31·8	106	54·0	150	76·5	194	99·4	238	122·8
20	11·0	64	32·8	108	55·0	152	77·5	196	100·5	240	123·9
22	12·0	66	33·8	110	56·0	154	78·6	198	101·5	242	125·0
24	13·0	68	34·8	112	57·0	156	79·6	200	102·6	244	126·0
26	14·0	70	35·8	114	58·0	158	80·7	202	103·7	246	127·1
28	15·0	72	36·8	116	59·1	160	81·7	204	104·7	248	128·1
30	16·0	74	37·8	118	60·1	162	82·7	206	105·8	250	129·2
32	17·0	76	38·8	120	61·1	164	83·8	208	106·8	252	130·3
34	18·0	78	39·8	122	62·1	166	84·8	210	107·9	254	131·4
36	18·9	80	40·8	124	63·1	168	85·9	212	109	256	132·4
38	19·9	82	41·8	126	64·2	170	86·9	214	110	258	133·5
40	20·9	84	42·8	128	65·2	172	87·9	216	111·1	260	134·6
42	21·9	86	43·9	130	66·2	174	89·0	218	112·1	262	135·7
44	22·9	88	44·9	132	67·2	176	90·0	220	113·2	264	136·8
46	23·9	90	45·9	134	68·2	178	91·1	222	114·3	266	137·8
48	24·9	92	46·9	136	69·3	180	92·1	224	115·3	268	138·9
50	25·9	94	47·9	138	70·3	182	93·1	226	116·4	270	140·0
52	26·9	96	48·9	140	71·3	184	94·2	228	117·4	272	141·1

*) Zeitschr. anal. Chem. 18, pag. 348 und 20, pag. 434.

Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.	Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.	Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.	Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.	Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.	Cu Milligr.	Trauben-zucker Milligr.
274	142·2	306	159·8	338	177·6	370	195·7	402	214·1	434	232·8
276	143·3	308	160·9	340	178·7	372	196·8	404	215 2	436	233·9
278	144·4	310	162·0	342	179·8	374	198·0	406	216·4	438	235·1
280	145·5	312	163·1	344	180·9	376	199·1	408	217·5	440	236·3
282	146·6	314	164·2	346	182·1	378	200·3	410	218·7	442	237·5
284	147·7	316	165·3	348	183·2	380	201·4	412	219·9	444	238·7
286	148·8	318	166·4	350	184·3	382	202·5	414	221·0	446	239·8
288	149·9	320	167·5	352	185·4	384	203·7	416	222·2	448	241·0
290	151·0	322	168·6	354	186·6	386	204·8	418	223·3	450	242·2
292	152·1	324	169·7	356	187·7	388	206·0	420	224·5	452	243·4
294	153·2	326	170·9	358	188·9	390	207·1	422	225·7	454	244·6
296	154·3	328	172·0	360	190	392	208·3	424	226·9	456	245·7
298	155·4	330	173·1	362	191·1	394	209·4	426	228·0	458	246·9
300	156·5	332	174·2	364	192·3	396	210·6	428	229·2	460	248·1
302	157·6	334	175·3	366	193·4	398	211·7	430	230·4	462	249·3
304	158·7	336	176·5	368	194·6	400	212·9	432	231·6		

Die dazwischen liegenden Werthe lassen sich leicht durch Interpolation berechnen.

13. Polarisation.

1. Bei Weissweinen. 60 Cbcm. Wein werden mit 3 Cbcm. Bleiessig versetzt, worauf man den Niederschlag abfiltrirt. Zu 30 Cbcm. des Filtrates setzt man 1·5 Cbcm. einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man arbeitet so mit einer Verdünnung von 10:11.

2. Bei Rothweinen. 60 Cbcm. Wein werden mit 6 Cbcm. Bleiessig versetzt. Zu 30 Cbcm. des Filtrates fügt man alsdann 3 Cbcm. der gesättigten Natriumcarbonatlösung, filtrirt nochmals und polarisirt. Man arbeitet in diesem Falle mit einer Verdünnung von 5:6.

Die Polarisation ist im 220 Millim.-Rohr des Wild'schen Polaristrobometers auszuführen oder auf diese Drehung umzurechnen. Es sind stets grosse, genaue Apparate zu benutzen. (Siehe weiter unten).

Die zu polarisirenden Lösungen müssen farblos sein. Erreicht man bei Rothweinen durch das angegebene Verfahren Farblosigkeit nicht, so sind die Zusätze von Bleiessig und Natriumcarbonat entsprechend zu erhöhen. — Bei zuckerarmen Weinen kann man zur Entfärbung auch möglichst kleine Mengen gereinigter Thierkohle (auf 25 Cbcm. = 3 bis 4 Grm. Thierkohle) anwenden; in diesem Falle ist natürlich Natriumcarbonat nicht hinzuzusetzen. Zuckerreiche Weine sind wegen des Absorptionsvermögens der Kohle für Zucker stets durch Bleiessig zu entfärben.

Beträgt die Drehung unter den oben angegebenen Verhältnissen (auf den unverdünnten Wein berechnet) nicht mehr als + 0·3° (Wild), so ist sie als normal anzusehen. Im anderen Falle ist folgendes Verfahren einzuschlagen, welches die Entfernung etwa vorhandener freier Weinsäure bezweckt.

210 Cbcm. des Weines werden in einer Porcellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen 20proc. Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zum Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren

200 Cbcm. Weingeist von 90 Vol.-§. Die weingeistige Lösung wird nach völliger Klärung in einen Kolben abgegossen oder filtrirt, und der Weingeist bis auf etwa 5 Cbcm. abgedampft oder abdestillirt.

Den Rückstand versetzt man mit 15 Cbcm. Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Thierkohle, filtrirt in einen kleinen graduirten Cylinder und wäscht mit Wasser nach, so dass 30 Cbcm. Filtrat erhalten werden. Zeigt dieses bei der Polarisation nunmehr eine Drehung von mehr als + 0·5° (WILD), so enthält der Wein die unvergährbaren Antheile des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin?).

Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit FEHLING'scher Lösung mehr als 0·3 Grm. Zucker in 100 Cbcm. Wein gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch linksdrehenden Zucker vermindert worden sein. Die oben angegebene Alkoholfällung ist in diesem Falle auch dann vorzunehmen, wenn die Rechtsdrehung geringer ist als + 0·3° (WILD). Der Zucker ist aber vorher durch Zusatz von reiner Hefe zum Vergähren zu bringen.

Bei sehr erheblichem Gehalt an FEHLING'sche Lösung reducirendem Zucker und verhältnissmässig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis des Rohrzuckers wird der Wein durch Erhitzen mit Salzsäure (50 Cbcm. Wein, 5 Cbcm. HCl von 1·1 spec. Gew.) invertirt und nochmals polarisirt. Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen; nach beendigter Gährung ist nochmals zu polarisiren. Die Schlussfolgerungen sind alsdann die nämlichen, wie bei zuckerarmen Weinen.

Ueber den Nachweis von Dextrin s. w. u.

1° WILD = 4·6043° SOLEIL
1° SOLEIL = 0·217189° WILD
1° WILD = 2·89005° VENTZKE
1° VENTZKE = 0·346015° WILD.

In kurzen Worten liegen bei der Polarisation die Verhältnisse wie folgt:

Im Most ist der Zucker ursprünglich als Rohrzucker vorhanden. Im Verlaufe der Gährung wird dieser zunächst in Dextrose und Lävulose gespalten. Von diesen Zuckerarten wird die Dextrose bei der Gährung zuerst aufgebraucht (elektive Gährung), so dass also zuckerreiche Weine stets linksdrehend sind. Ist kein Rohrzucker vorhanden, so wird die beobachtete Drehung auch nach der Inversion sich nicht geändert haben. Ist Rohrzucker zugegen, so nimmt die Linksdrehung in Folge der Inversion zu. Wird der Zucker durch reine Hefe vergohren, so verhält sich der vorher zuckerreiche Wein nunmehr wie ein zuckerarmer, d. h. er zeigt eine Rechtsdrehung von etwa 0·3° (WILD). Sind andere rechtsdrehende Substanzen (Weinsäure, Dextrin, Amylin) in erheblichem Maasse vorhanden, so steigt die Rechtsdrehung. Man scheidet daher zunächst die Weinsäure ab, so dass man sicher ist, dass die beobachtete Rechtsdrehung nur noch durch Rohrzucker, Dextrin oder Amylin bedingt sein kann. Die Inversion giebt Aufschluss über das Vorhandensein von Rohrzucker, welcher alsdann zu vergähren ist. — Andererseits kann die Gegenwart von Lävulose (Invertzucker) das Vorhandensein von Dextrin und Amylin verdecken. Auch in diesem Falle giebt die Polarisation nach der Vergährung Aufschluss.

Demnach setzt sich die polarimetrische Untersuchung zusammen aus der Polarisation: 1. des ursprünglichen Weines, 2. des Weines nach der Inversion, 3. des Weines nach dem Vergähren.

14. Gummi (arabisches), Dextrin.

Man versetzt 4 Cbcm. des filtrirten Weines mit 10 Cbcm. Weingeist von 96 Vol.-%. Bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der entstehende Niederschlag haftet zum Theil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. — In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flöckchen, welche sich rasch absetzen und locker bleiben.

Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein zur Syrupdicke einzudampfen, mit Weingeist von obiger Stärke auszuziehen und den unlöslichen Theil in Wasser zu lösen. Man versetzt diese Lösung mit etwas Salzsäure (spec. Gew. 1·10), erhitzt unter Druck zwei Stunden lang und bestimmt dann den Reductionswerth mit FEHLING'scher Lösung unter Berechnung auf Dextrose. Bei echten Weinen erhält man unter diesen Umständen keine irgend erhebliche Reduction.

15. Mannit.

Treten im Extrakt oder in dem zur Wägung gelangenden Glycerin spiessige Krystalle auf, so hat man auf die Anwesenheit von Mannit Rücksicht zu nehmen.

16. Stickstoff.

Die Bestimmung desselben hat entweder durch die Natron-Kalk-Methode oder nach KJELDAHL zu erfolgen. — Im ersteren Falle dampft man 25 bis 50 Cbcm. unter Zusatz von etwas gebranntem Gips in einem HOFFMEISTER'schen Glasschälchen zur Trockne, pulvert Schälchen + Rückstand, mischt mit Natronkalk und verbrennt wie üblich.

Zur Bestimmung nach KJELDAHL dampft man 25 bis 50 Cbcm. Wein direkt in Zersetzungskolben ein, fügt Schwefelsäure zu und verfährt wie sonst üblich.

17. Mineralstoffe.

50 Cbcm. Wein werden in einer Platinschale eingedampft, sodann bei möglichst niedriger Temperatur (wegen der Flüchtigkeit der Alkalichloride) verascht. Da die Kohle ziemlich schwer verbrennt, so empfiehlt es sich, dieselbe mit Wasser auszulaugen, für sich zu veraschen, alsdann den wässrigen Auszug hinzuzufügen und die Bestimmung durch Eindampfen und schwaches Glühen zu Ende zu führen. In der Regel aber genügt Befeuchten der Kohle mit Wasser, Trocknen und vorsichtiges Glühen.

Man verbindet in der Regel Extrakt- und Aschenbestimmung. Bei zuckerarmen Weinen kann man die gewogene Asche zur Phosphorsäurebestimmung benutzen; Bedingung hierfür ist jedoch, dass die Asche stark alkalisch reagirt.

Bei zuckerreichen Weinen empfiehlt es sich, wegen des Aufblähens der Zuckerkohle die Veraschung von der Seite aus vorzunehmen.

a) Chlor. Man übersättigt 50 Cbcm. Wein in einem Kölbchen mit reinem Natriumcarbonat und erwärmt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Die Lösung wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht. Man bestimmt alsdann das Chlor gewichtsanalytisch oder titrimetrisch nach VOLHARD.

b) Schwefelsäure. Man säuert 50 Cbcm. Wein mit Salzsäure an und bestimmt die Schwefelsäure wie üblich als Bariumsulfat. — Schleimige oder trübe Weine sind vorher durch spanische Erde zu klären.

Kommt es im gegebenen Falle darauf an, festzustellen, ob Kaliumbisulfat oder freie Schwefelsäure vorhanden ist, so muss der Beweis geführt werden, dass

mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämmtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern.

c) Schweflige Säure. (Vereinbarte Methode): Man versetzt 100 Cbcm. Wein mit 5 Cbcm. Phosphorsäure (1·154 spec. Gew.) und destillirt im Kohlensäurestrome ab. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 Cbcm. Normal-Jodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, welches noch hinreichende Mengen freies Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert und die entstandene Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt.

Nach dem Beschlusse der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie von 1890 ist ein Wein, welcher pro Liter mehr als 0·08 Grm. SO_2 enthält, als stark geschwefelt zu bezeichnen!

C. Schmitt (Die Weine des herzoglich nassauischen Kabinetkellers, Berlin 1893, bei Paul Parey) hat festgestellt, dass nur ein Theil der im Weine enthaltenen schwefligen Säure als solche vorhanden ist, dass ein anderer Theil sich in organischer Bindung und zwar als aldehydschweflige Säure befindet. Er giebt zur Bestimmung der gewöhnlichen und der aldehydschwefligen Säure (l. c.) folgende Anweisung:

50 Cbcm. Wein und 5 Cbcm. verdünnte Schwefelsäure (1:3) werden in einem mit Kohlensäure erfüllten Zehntelliterkolben unter Beigabe von etwas Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung vorsichtig, doch ziemlich rasch titrirt bis zur bleibenden Bläuung. Die verbrauchte Jodlösung entspricht der freien schwefligen Säure.

Weiterhin werden in einen Fünftelliterkolben 25 Cbcm. Normalkalilauge gegeben und 50 Cbcm. Wein mit einer Pipette so hineingebracht, dass die Pipettenspitze während des Ausfliessens des Weines in die Kalilauge taucht. Man lässt die Lauge 10 bis 15 Minuten einwirken, alsdann setzt man 10 Cbcm. verdünnte Schwefelsäure (1:3) und etwas Stärkelösung zu und titrirt mit $\frac{1}{10}$-Normal-Jodlösung die freigemachte Gesammtmenge der schwefligen Säure. Die Differenz zwischen der gesammten und der freien schwefligen Säure ist diejenige Menge der schwefligen Säure, welche an Aldehyd gebunden im Wein enthalten ist.

d) Phosphorsäure. Die Bestimmung derselben kann sowohl nach der Molybdän- als auch nach der Citratmethode erfolgen. Sind in der Asche nicht hinreichende Mengen Alkali vorhanden, so können Verluste durch Bildung flüchtiger Phosphorverbindungen entstehen.

I. Bei zuckerarmen Weinen.

a) Molybdänmethode. Bei Weinen mit nicht deutlich alkalisch reagirender Asche ist die Bestimmung in der Weise auszuführen, dass der Wein mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird. Alsdann ist die Molybdänmethode nach bekannten Regeln anzuwenden. — Reagirt die Asche erheblich alkalisch, so kann die salpetersaure Lösung derselben unmittelbar zur Phosphorsäure-Bestimmung verwendet werden.

b) 50 Cbcm. Wein werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von 10 Cbcm. einer Lösung, die im Liter 50 Grm. Kaliumnitrat und 200 Grm. Natriumcarbonat enthält, bis zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird im Trockenschrank einige Zeit bis zu 180° erhitzt, dann vorsichtig verascht. Die Asche wird unter Bedeckung der Schale

mit einem Uhrglase tropfenweise mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, der Auszug abfiltrirt und der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen. Zu der erkalteten Lösung setzt man 20 Cbcm. Ammoncitratlösung (110 Grm. reine, bleifreie Citronensäure und 400 Cbcm. Ammoniakflüssigkeit von 0·9133 spec. Gew. im Liter enthaltend) und 10 Cbcm. Magnesiamischung (55 Grm. reines Magnesiumchlorid, 70 Grm. Ammoniumchlorid und 250 Cbcm. 10proc. Ammoniakflüssigkeit im Liter enthaltend). — Die Magnesiamischung ist unter Umrühren tropfenweise zuzusetzen. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit 2½proc. Ammoniak ausgewaschen und wie üblich in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

II. Bei zuckerreichen Weinen.

Die Phosphorsäurebestimmung ist bei diesen unter allen Umständen in der Weise auszuführen, dass man den Wein mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eindampft bezw. verascht und alsdann in der Lösung die Phosphorsäure nach Ia oder b bestimmt.

18. Saccharin.

Nach R. KAYSER säuert man mit Phosphorsäure an, schüttelt mit Aether-Petroläther mehrmals aus und verdampft diese Auszüge. Der Verdampfungsrückstand wird entweder direkt oder nach dem Neutralisiren durch Natrium bicarbonat auf seine Süssigkeit durch die Zunge geprüft.

19. Dulcin.

Nach MORPURGO (SELMI 1893, pag. 87) dampft man den Wein mit 5$\frac{0}{0}$ Bleicarbonat bis zum dicken Brei ein und extrahirt diesen wiederholt mit Alkohol. Die alkoholischen Filtrate werden eingedampft, der Rückstand wird mit Aether ausgezogen. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende, fast reine Dulcin kann an seinem süssen Geschmack, sowie an den ihm zukommenden Reactionen erkannt werden.

20. Farbstoffe.

Die Commissionsbeschlüsse lauten: »Rothweine sind stets auf Theerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und anderen Farbenreactionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten«.

»Zur Ermittelung der Theerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 Cbcm. Wein mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen«.

Der Farbstoff des Rothweins ist zuerst von MULDER dargestellt und von MAUMENÉ »Oenocyanin« genannt worden. Seine nähere Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. ANDRÉE (Arch. Pharm. 1880, pag. 112) hält ihn für einheitlich und identisch mit dem Farbstoff der Blaubeere, andere (z. B. VOGEL) halten ihn von letzterem verschieden und neuerdings gab HEISE (Arb. Kaiserl. Ges. Amtes V, pag. 623) an, dass derselbe aus zwei Farbstoffen bestehe.

Zum Färben von Rothweinen werden entweder Pflanzen- oder Theerfarben benutzt. Der Nachweis für beide ist durch das Spectroskop und durch chemische Reactionen versucht worden. Eine ausgezeichnete kritische Bearbeitung dieser Materie hat HASTERLIK (Mittheil. aus dem pharmaceut. Institut Erlangen, Heft II. 1889, pag. 51 u. f.) geliefert.

Pflanzenfarbstoffe. Für die Praxis kommen lediglich in Betracht die Farbstoffe der Heidelbeere, Malve, Hollunderbeere und von *Phytolacca decandra* (Schminkbeere). Alle anderen kann man von vornherein vernachlässigen.

Nach VOGEL (Pract. Spectralanalyse irdischer Stoffe II, Aufl. I, pag. 427 u. f.) wäre es möglich, die genannten Pflanzenfarbstoffe mit Hilfe der Spectralanalyse vom Weinfarbstoff zu unterscheiden. Soweit die Praxis in Betracht kommt, ist dies nach unseren Erfahrungen nicht möglich; man hüte sich, aus dem spectralanalytischen Befunde übereilte Schlüsse zu ziehen. Liegen, was übrigens nur selten der Fall sein wird, lediglich mit einem der genannten Pflanzenfarbstoffe gefärbte Weissweine vor (ist also kein Weinfarbstoff zugezogen), so ist es bisweilen möglich, eine solche Färbung nachzuweisen.

Man bringt in ein Spitzglas ca. 20 Cbcm. Wein, sowie 1 bis 2 Messerspitzen Aetzkalk und lässt das Ganze ruhig stehen. War der Wein mit Heidelbeeren gefärbt, so schlägt seine Farbe erst nach geraumer Zeit in dunkelblau um. Lag Malvenwein vor, so färbt er sich sofort grün.

Giebt der Wein mit Bleiacetat rothviolette Niederschläge, so kann Phytolaccafärbung vorliegen.

Ist jedoch neben den genannten Pflanzenfarbstoffen zugleich Weinfarbstoff zugegen, so sind diese Methoden durchaus unzuverlässig.

Die Schwierigkeiten für den Nachweiss fremder Pflanzenfarbstoffe im Wein ergeben sich überhaupt daraus, dass der Weinfarbstoff in reinem Zustande noch nicht genügend gekannt ist, ferner dass derselbe im Verlaufe der Zeit sich ändert (junge Weine sind violettroth, ältere feurig roth, alte braunroth) und sich alsdann gegen Reagentien an sich verschieden verhält.

Theerfarben. Der spectroskopische Nachweiss ist für eine Anzahl von Theerfarbstoffen, welche zur Färbung von Wein benutzt werden, möglich. Insbesondere gelingt es, auf diesem Wege die Glieder der Rosanilingruppe (Fuchsin, Säure-Fuchsin) sowie diejenigen Amidoazofarbstoffe nachzuweisen, deren Amidwasserstoffe durch Methyl-Gruppen ersetzt sind, z. B. Helianthin (Orange III Dimethylamidoazobenzolsulfosaures Ammon). Indessen ist es erforderlich, den Wein vorher auf etwa sein vierfaches Volumen zu verdünnen. Unter diesen Umständen weist das Auftreten eines oder zweier Absorptionsstreifen zwischen D und E im Spectrum auf die Gegenwart dieser Farbstoffe hin.

Von Theerfarben wurde früher namentlich Fuchsin zur Weinfärbung benutzt. In den letzten Jahren wird hierzu mehr das Fuchsin S. (Säure-Fuchsin) angewendet.

Fuchsin. Zum Nachweiss eignet sich die Methode der Commissionsbeschlüsse: Man mischt 100 Cbcm. Wein mit 5 Cbcm. Ammoniak und schüttelt mit 30 Cbcm. Aether aus. 20 Cbcm. des ätherischen Auszuges verdampft man (ohne zu filtriren!) in einer Porcellanschale, welche einen 5 Centim. langen weissen, gewaschenen Wollfaden enthält. War der Wein rein, so bleibt der Wollfaden weiss. War er mit Fuchsin gefärbt, so ist der Wollfaden nach dem völligen Trocknen fuchsinroth. Durch Betupfen mit Salzsäure verschwindet die Färbung, sie kehrt aber nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Trocknen wieder.

Ist Fuchsin in einigermaassen erheblichen Mengen zugegen, so lässt es sich wie folgt erkennen: Man versetzt den Wein mit Bleiessig im Ueberschuss. Bei reinem Wein ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin ist es roth gefärbt.

Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium). Verfahren von CAZENEUVE (Compt. rend. 1886, 105, pag. 52). — 10 Cbcm. Wein werden in der Kälte mit

0·2 Grm. gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach dem Absetzen durch ein 4faches, angefeuchtetes Filter filtrirt. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Portion nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen; die Flüssigkeit ist wiederum erst gut absetzen zu lassen und ebenso zu filtriren. Läuft in beiden Fällen das Filtrat trübe durch, so ist nicht genügend geschüttelt oder gekocht worden. Ist jedoch das Filtrat klar, aber gefärbt, so ist der Nachweis eines Theerfarbstoffes geführt. Der natürliche Weinfarbstoff giebt einen unlöslichen Quecksilber-Lack, eine Anzahl von Theerfarbstoffen aber gehen in das Filtrat und färben dieses.

Die folgenden Farbstoffe geben bei diesem Verfahren gefärbte Filtrate, lassen sich also mit Hilfe desselben nachweisen: Bordeauxroth B, Roccellin, Purpurroth, Croceïn BBB, Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR, Orange II, Tropäolin M, Tropäolin II, Gelb I, Dinitronaphtolgelb, Gelb NS, Congoroth, Amaranthroth, Orseilleextract I und IIB, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur.

Unlöslich abgeschieden werden bei dem obigen Verfahren: Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau. Diese entziehen sich also dem Nachweis nach obiger Methode. Bei den folgenden hängt die Möglichkeit des Nachweises ab von den Mengen, in welchen sie zugegen sind, da sie theilweise vom Quecksilberoxyd zurückgehalten werden. Diese Farbstoffe sind: Safranin, Chrysoïdin, Chrysoin, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Roth I, Ponceau RR.

Amylalkoholprobe. Man versetzt den Wein mit 5 Cbcm. Ammoniak und schüttelt mit 30 Cbcm. Amylalkohol aus. Ist der Amylalkoholauszug gefärbt, so ist bestimmt ein Theerfarbstoff zugegen.

Beurtheilung.

Da für deutsche Verhältnisse die Beurtheilung der Weine in erster Linie auf Grund des Gesetzes vom 20. April 1892 zu erfolgen hat, so sei dessen wesentlicher Inhalt hier in wenigen Sätzen zusammengefasst*).

1. Als »Wein« im Sinne dieses Gesetzes ist das durch alkoholische Gährung des Traubensaftes unter Anwendung der »anerkannten« kellermässigen Behandlung, einschliesslich eines Zusatzes von höchstens 1 Vol.-% Alkohol, der Entsäuerung mittelst reinen gefällten kohlensauren Kalks und des Verschnitts von Wein mit Wein, sowie eines durch die Bekanntmachung vom 29. April 1892 begrenzten Zusatzes wässriger Zuckerlösung erhaltene Getränk anzusehen.

2. Bezeichnungen, wie »Naturwein«, »reiner Wein« und ähnliche dürfen nur dem durch alkoholische Gährung des Traubensaftes unter Anwendung der »anerkannten« kellermässigen Behandlung einschliesslich eines Zusatzes von höchstens 1 Vol.-% Alkohol, der Entsäuerung mittelst kohlensauren Kalks und des Verschnittes von Wein mit Wein erhaltenen Getränk ertheilt werden. Der Zusatz von Zucker oder wässriger Zuckerlösung zu solchen Weinen (ohne Deklaration) ist verboten.

3. Petiotisirte Weine (Tresterweine), Hefenweine, Rosinenweine, Kunstweine, Weine, welchen Saccharin und ähnliche Süssstoffe zugesetzt sind, dürfen nur unter Bezeichnungen feilgehalten oder verkauft werden, welche über ihre Beschaffenheit einen Zweifel nicht zulassen (Deklarationszwang).

*) B. Fischer, Commentar zum Weingesetz. Pharm. Jahrb. bei Julius Springer, Berlin 1893.

4. Schaumweine und Obstweine sind nicht als »Weine« im Sinne dieses Gesetzes aufzufassen.

5. Rothweine dürfen nicht mehr Schwefelsäure in 1 Liter enthalten, als 2 Grm. neutralem Kaliumsulfat entspricht. Ausgenommen sind hiervon die rothen Dessertweine, welche als solche ausländischen Ursprungs in den Verkehr gelangen.

6. Die Herstellung von Dessertweinen, welche als solche ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, aus Rosinen mit Wein oder Most ist gestattet.

7. Naturweinen, Weinen, Tresterweinen, Hefenweinen, Rosinenweinen, Kunstweinen, Schaumweinen und Obstweinen dürfen die in § 1 genannten Stoffe bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden. Ausgenommen sind die Medicinalweine.

8. Die Verwendung von Saccharin und ähnlichen Süssstoffen (Dulcin) ist verboten bei der Herstellung von Wein (einschliesslich Naturwein), Schaumwein und Obstwein. Die mit solchen Süssstoffen hergestellten Getränke unterliegen dem Deklarationszwange.

Als Bestandtheile des Mostes werden aufgeführt: Wasser, Zucker, Inosit, eiweissartige Substanzen, Weinsäure, Calciumbitartrat, Kaliumbitartrat, Aepfelsäure, Fett, Ammonsalze, Pflanzenschleim und -Gummi, Farbstoff, Salze organischer Säuren, Extraktivstoffe unbekannter Art, Mineralstoffe (K, Ca, Fe, SO_3, P_2O_5). — Im Weine wurden nachgewiesen: Wasser, Alkohole, Zucker, Inosit, Essigsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure (und deren Salze), Ammonsalze, Gummi, Glycerin, Fett, Fettsäureester, Farbstoff, Gerbstoff, organische Säuren, Extraktivstoffe, Pepton, Xanthin, Sarkin, Mineralstoffe (K, Ca, Mg, Fe Mn, P_2O_5, SO_3, B_2O_3, Cl).

Im Allgemeinen kann man sich zum Zwecke der Beurtheilung eines Weines mit folgenden analytischen Bestimmungen begnügen: Specifisches Gewicht, Alkohol, Extrakt, Asche, Glycerin, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Zucker, vor und nach der Inversion, Polarisation direkt, nach der Inversion und nach dem Vergähren, event. Farbstoffe.

Andere Bestimmungen kommen nur in besonderen Fällen zur Anwendung.

Im Uebrigen muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die chemische Analyse lediglich darüber Aufschluss giebt, ob ein Wein eine solche Zusammensetzung hat, wie sie für normale Produkte bekannt ist bezw. angenommen wird. Die Feststellung, ob ein Wein ein absolut reiner Naturwein ist, lässt sich durch die Analyse nur in vereinzelten Fällen, diejenige, ob ein Wein einer bestimmten Reblage oder einem bestimmten Jahrgange entspricht, lässt sich durch die Analyse überhaupt nicht bestimmen. Werthvolles Material bieten in dieser Hinsicht die in Fresenius' Zeitschrift f. analytische Chemie alljährlich mitgetheilten Arbeiten der Commission für deutsche Weinstatistik.

Die Beurtheilung der Weine ist gegenwärtig wesentlich erleichtert, seitdem durch das Reichsgesetz vom 20. April 1892 festgestellt ist, welche Verbesserungsmethoden angewandt werden dürfen und welche Ansprüche an »Weine« zu stellen sind. Indessen bezieht sich diese Regelung nur auf die vergohrenen (gewöhnlichen) Weine, während sie für Süssweine noch aussteht. — Die wesentlichen Punkte, auf welche bei der Beurtheilung der Weine zu achten ist, sind folgende*):

*) Die Zahlen beziehen sich auf die Ermittelungen nach den vereinbarten Methoden.

a) für gewöhnliche (d. h. vollständig vergohrene) Weine. Der Extraktgehalt derselben darf nicht unter 1·5 Grm. für 100 Cbcm. Wein sinken, andernfalls ist auf zu starke Verdünnung durch Zuckerwasser zu schliessen, wenn nicht etwa einwandsfrei nachgewiesen wird, dass Naturweine der nämlichen Lage und des gleichen Jahrganges ein solches abnormes Verhalten zeigen. Der Extraktgehalt unserer deutschen Weine beträgt etwa 1·7 bis 2·0 Grm. für 100 Cbcm.

Ferner darf der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktrest nicht weniger als 1·1 Grm. und der nach Abzug der Gesammtsäure verbleibende Extraktrest nicht weniger als 1·0 Grm. betragen, andernfalls ist gleichfalls auf eine zu starke Verdünnung durch Zuckerwasser zu schliessen.

Wird das Extrakt normalen Weines verbrannt, so hinterlässt es rund 10% Mineralbestandtheile. Das Minimum der Mineralstoffe würde also nach Analogie der Forderung, betreffend den Extraktgehalt, etwa 0·15 Grm. betragen. Enthält ein Wein weniger Asche als 0·14 Grm., so wäre auf eine starke Verdünnung mit Zuckerwasser zu schliessen. Enthält er dagegen erheblich mehr Asche, so kann der Wein normal sein, wenn der Erhöhung des Aschengehaltes auch eine Erhöhung des Extraktgehaltes entspricht. Anderenfalls ist festzustellen, durch welche Bestandtheile die Erhöhung des Aschengehaltes bedingt wird. Weine, welche lange auf den Trestern gestanden haben (Tresterweine), enthalten wesentlich mehr Asche als gewöhnliche Weine.

Uebrigens ist auch auf das Aussehen des Extraktes zu achten. Spiessige Krystalle in demselben weisen auf Mannit hin, dünnflüssige Beschaffenheit kann von Glycerinzusatz herrühren.

Der Gehalt an freier (Gesammt-) Säure kann von 0·45 bis 1·5 Grm. in 100 Cbcm. schwanken. Weine, welche sich der höheren Zahl nähern, sind stark sauer und aus diesem Grunde wohl kaum Handelsartikel. Solche Jahrgänge werden eben »gallisirt«.

Weissweine, welche mehr als 0·2 Grm. flüchtige Säuren pro 100 Cbcm. enthalten, sind als »essigstichig« zu bezeichnen. Rothweine enthalten bisweilen etwas grössere Mengen flüchtiger Säuren, als hier als Grenzwerth angegeben wurde.

Weinstein. Gewöhnliche Weine enthalten etwa 0·2 Grm. in 100 Cbcm. Indessen kann diese Zahl erniedrigt sein in Folge reichlicher Abscheidung von Weinstein in den Lagerfässern oder Flaschen.

Freie Weinsäure ist in normalen Weinen nur in geringer Menge vorhanden. Sie beträgt nicht mehr als $\frac{1}{8}$ der gefundenen »nichtflüchtigen« Säuren. Findet man also mehr freie Weinsäure, als diesem Procentsatze entspricht, so liegt die Vermuthung nahe, dass freie Weinsäure zugesetzt wurde, was z. B. zur Herstellung von Kunstweinen regelmässig geschieht.

Der Alkoholgehalt kann zwischen 8 und 15% schwanken. (Mehr als 16% Alkohol können durch Gährung allein in einer Flüssigkeit nicht entstehen.) Der Alkoholgehalt der mittleren Weinsorten beträgt etwa 9 bis 10 Grm. für 100 Cbcm.

Das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin bewegt sich bei normalen Weinen in gewissen Grenzen. Für 100 Thle. durch Gährung gebildeten wasserfreien Alkohol können 7 bis 14 Thle. (also im Durchschnitt 10 Thle.) Glycerin anwesend sein. Sind also für 100 Thle. Alkohol weniger als 7 Thle. Glycerin gefunden worden, so ist auf einen Zusatz von Alkohol zu schliessen, werden mehr als 14 Thle. Glycerin gefunden, so ist wahrscheinlich Glycerin als solches zugesetzt worden. (Bei Cabinetweinen hat in Folge der stattgehabten Verdunstung und deshalb Concentration C. SCHMITT (l. c.) wesentlich mehr — bis

30 Thle. — Glycerin aufgefunden, indessen sind das Weine, wie sie im Handel gar nicht vorkommen.)

Etwa der zehnte Theil der Asche besteht aus Phosphorsäure, P_2O_5. Sinkt deren Gehalt erheblich unter diesen Betrag (0·015 bis 0·020 Grm. pro 100 Cbcm. Wein), so liegt gleichfalls der Verdacht zu starker Wässerung vor.

Enthalten die Weine pro 100 Cbcm. mehr als 0·05 Grm. Kochsalz, so ist diese Menge als unzulässig im Sinne des § 3 des Weingesetzes zu beanstanden.

Rothweine, welche in 100 Cbcm. mehr Schwefelsäure enthalten, als 0·2 Grm. Kaliumsulfat (= 0·09195 Grm. SO_3) entspricht, müssen als zu stark gegypst beanstandet werden.

Zucker. Völlig ausgegohrene Weine enthalten nicht mehr als etwa 0·1 % Zucker. Ist der Zuckergehalt erheblicher, so muss auch der Extraktgehalt um den Betrag: Procente Zucker minus 0·1 % über 1·5 Grm. per 100 Cbcm. erhöht sein, andernfalls ist der Zucker zugesetzt worden, um den Extraktgehalt zu erhöhen.

Rohrzucker ist kein normaler Bestandtheil des Weines; selbst wenn derselbe dem Weine vor der Gährung zugesetzt wurde, findet er sich in fertigen Weinen nicht mehr vor, da er durch die Gährung in Dextrose und Lävulose zerlegt wird. Wird also Rohrzucker nachgewiesen, so muss er nach der Gährung zugesetzt worden sein.

Wurde mangelhaft gereinigter Stärkezucker verwendet, welcher bis zu 20 % unvergährbare Bestandtheile (Amylin) enthält, so lassen sich diese in dem völlig vergohrenen Wein durch die bestehende Rechtsdrehung nachweisen.

b) für Süssweine. Hier kommen in erster Linie die ungarischen, ferner die spanischen und italienischen Weine in Betracht.

Ihre Beurtheilung erfolgt unter den sub a) angegebenen Gesichtspunkten, mit folgenden Modifikationen: Sie enthalten etwa 12 bis 20 % Alkohol.

Die flüchtigen Säuren gehen häufig über 0·2 Grm. Essigsäure in 100 Cbcm. hinaus, ohne dass die Weine als verdorben zu bezeichnen wären. Die Gährungsbedingungen sind in den südlichen Gegenden andere als in den nördlichen. — Aus dem gleichen Grunde sinkt das Verhältniss des Alkohols zum Glycerin bis auf 100 : 5 und noch darunter, ohne dass auf eine Verfälschung geschlossen werden könnte.

Nach der eigenartigen Darstellung dieser Weine ist ihr Extraktgehalt erheblich höher, als derjenige der gewöhnlichen Weiss- und Rothweine. Da aber sowohl der in den Weinen noch vorhandene Zucker als auch derjenige, welcher als Material zur Alkoholbildung gedient hat, aus »Weinbeeren« stammen soll, so müssen auch alle anderen Weinbestandtheile erhöht sein. Dies gilt für das zuckerfreie Extrakt (d. i. Differenz aus Extrakt- und Zuckergehalt), ferner für die Mineralbestandtheile und die Phosphorsäure. In dieser Beziehung ist als Minimum zu fordern:

Zuckerfreies Extrakt: bei Marsala und gelbem Malaga 2 Grm., bei braunem Malaga 3 Grm., bei ungarischen Süssweinen 4 Grm.

Mineralbestandtheile in der nämlichen Reihenfolge 0·20—0·25—0·30 pro 100 Cbcm.

Phosphorsäure, (P_2O_5), 0·02—0·03—0·04 Grm.

Ein natursüsser (d. i. lediglich aus Trauben hergestellter) Ungarwein zeigte z. B. folgende Zahlen:

Extrakt 18·0, zuckerfreies Extrakt 4·5, Asche 0·30, Phosphorsäure, (P_2O_5), 0·05. Ein Wein von folgender Zusammensetzung dagegen:

Extrakt 18·0, Zuckerfreies Extrakt 1·8, Asche 0·18, Phosphorsäure 0·017 würde als ein mit Zucker künstlich versüsstes Produkt zu bezeichnen sein.

Naturwein. Ob ein Wein ein »Naturwein« im Sinne des oben angeführten Gesetzes ist, lässt sich lediglich durch vergleichende Analyse eines garantirt unverfälschten Weines der nämlichen Lage und des gleichen Jahrganges bezw. der gleichen Rebgattung feststellen.

Tresterweine werden hergestellt durch Vergähren von Zuckerwasser über ganz oder theilweise ausgepressten Trauben (Trestern) und Zusatz von Weinsäure. Sie enthalten wenig Extrakt, aber verhältnissmässig viel Mineralbestandtheile.

Hefenweine gewinnt man durch Vergähren von Zuckerwasser über Weinhefe und Zusatz von Tannin und Weinsäure.

Rosinenwein. Man läst a) Rosinen mit einer entsprechenden Menge Weines für sich vergähren. b) Man setzt zu Most Auszüge von Rosinen hinzu. c) Man fügt zu Most oder Wein Rosinen ohne Zusatz von Wasser zu.

Kunstwein wird durch Vermischen von Wasser, Alkohol, Zucker, Weinsäure und gerbsäurehaltigen Materialien ohne Gährung hergestellt.

Schaumwein, Champagner wird nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt: a) Man lässt zuckerhaltige Weine auf der Flasche gähren. b) Man imprägnirt mit Zucker versetzte Weine künstlich mit mineralischer Kohlensäure. Schaumweine sind nicht als »Wein« im Sinne des obigen Gesetzes anzusehen, sie gelten als Kunstprodukte.

Obstweine werden hergestellt, indem man den Saft des Schalen- und Beerenobstes (Birnen, Aepfel, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Blaubeeren) nach geeigneter Verdünnung mit Wasser unter Zusatz von Zucker vergähren lässt.

Cyder wird erhalten, indem man frischen Obstsaft mit so viel Alkohol (15 bis 16%) versetzt, dass Gährung nicht mehr eintreten kann, das Getränk also haltbar wird.

Es mögen hier 2 Beispiele von Analysen reiner Naturweine, sowie reiner Südweine ihren Platz finden.

Analysen reiner Naturweine.

		Spec. Gew.	Alkohol Gew.-%	Extrakt	Säure = Weinsäure	Zucker	Glycerin	Mineral-stoffe	P_2O_5	Kali	Polari-sation
				100. Cbcm. Wein enthalten Grm.							
Saadter Riesl. 1878	Weisse Mosel-Weine.	0·9969	6·86	1·96	0·74	0·052	—	0·183	0·036	0·075	+0·07°
Geisberger 1876	Weisse Mosel-Weine.	0·9972	8·07	2·49	0·82	0·027	—	0·159	0·023	0·072	±0°
Winniger Riesl. 1878	Weisse Mosel-Weine.	—	7·92	1·92	0·77	—	0·66	0·19	—	0·079	±0°
Rehbacher 1875	Weisse Rhein-weine.	—	9·35	2·25	0·80	—	1·08	0·28	—	—	+0·22°
Pettenthaler 1875	Weisse Rhein-weine.	—	9·06	1·86	0·51	—	1·02	0·26	—	—	+0·14°
Pettenthaler 1876	Weisse Rhein-weine.	—	9·34	2·12	0·57	—	0·93	0·18	0·026	0·079	±0°
Assmannshäuser 1869 (roth)		0·9937	11·90	3·17	0·62	—	—	0·251	—	—	—
Clevener 1869 (roth Ahrw.)		0·9953	9·50	2·71	0·53	0·056	—	0·261	0·065	0·131	—
Markgräfler 1881 (weiss)		—	8·10	2·02	0·84	0·05	—	0·17	—	—	+0·7°
Markgräfler 1883 (roth)		—	7·33	—	0·52	0·10	—	0·26	—	—	+0·3°
		Französische Weine.									
Haut Sauternes 1892 (weiss)		0·9958	10·27	3·19	0·65	—	0·97	0·26	—	—	—
Bordeaux 1875 (roth)		—	8·3	2·4	0·46	0·26	0·90	0·21	0·026	0·114	—
Bordeaux 1878 (roth)		0·9956	8·4	2·43	0·47	0·19	0·64	0·31	—	—	—
Margaux Medoc 1880 (roth)		0·9941	8·82	2·34	0·56	—	0·72	0·21	0·027	0·112	±0°
Angeblich franz. Naturwein (roth)*)		0·994	7·73	1·47	0·58	—	0·387	0·174	0·018	—	+ 0·5°

*) Dieser angebliche Naturwein ist gallisirt und stark gespritet.

Analysen reiner Südweine.

	Spec. Gew.	Alkohol Gew.-%	Extrakt	Säure als Weinsäure	Zucker	Glycerin	Mineral-stoffe	P_2O_5	Kali	Polari-sation
Süsser Ober-Ungar	1·0078	12·50	6·74	0·67	3·75	—	0·24	0·054	—	— 7·2°
Ungarwein-Ausbruch	1·0308	13·31	12·87	0·65	9·61	-	0·23	0·052	—	—20·1°
Tokajer-Ausbruch	1·0087	11·77	7·26	0·86	2·93	—	0·27	0·089	—	—10·8°
Tokajer-Essenz	1·0284	12·31	12·42	0·81	8·2	—	0·22	0·078	—	—15·4°
Ruster-Ausbruch	1·0923	9·82	26·36	0·44	23·07	—	0·39	0·054	—	—14·7°
Portwein	1·0026	16·65	6·76	0·29	4·70	0·28	0·33	—	—	—
Madeira	0·9997	15·14	5·76	0·52	2·93	1·04	0·38	0·052	—	—
Malaga	1·0543	12·03	17·70	0·41	14·26	0·44	0·29	0·033	—	—
Marsala	1·0032	14·22	6·26	0·46	3·49	0·83	0·42	0·048	—	—
Sherry	0·9866	17·37	3·28	0·25	1·93	0·22	0·20	—	—	—
Sherry	0·9963	16·01	4·98	0·54	2·93	0·52	0·34	—	—	—
Süsser Ungarwein *)	1·0654	11·23	21·48	0·60	18·29	0·72	0·25	0·026	—	—26°

*) Dieser Wein hat einen erheblichen Zusatz von Rohrzucker erfahren.

Zu dem vorstehenden Artikel »Wein« wurden benutzt: v. BABO, Handb. des Weinbaues und der Kellerwirthschaft; DAHLEN, Weinbereitung; BARTH, Praxis der Weinbereitung; NESSLER, Behandlung des Weines; BUJARD, Weinbehandlung und Weinbereitung; NEUBAUER, Chemie des Weines; BORGMANN, Analyse des Weines; BARTH, Weinanalyse; BLÜCHER, Analyse des Weines; ELSNER, Praxis des Chemikers; KÖNIG, Nahrungs- und Genussmittel; DAMMER, Lexicon der Verfälschungen.

B. FISCHER.

Weinsäure*), Dioxybernsteinsäure, $C_4H_6O_6$ = COOH·CH(OH)·CH(OH) COOH. Im Jahre 1830 entdeckte BERZELIUS, dass Weinsäure und Traubensäure bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften aufweisen. Er bezeichnete dieselben als »isomer« und führte damit den Begriff der Isomerie in die Wissenschaft ein (cf. Art. »Isomerie« dies. Handwb., Bd. V, pag. 378).

Im Jahre 1860 wies PASTEUR die Existenz von vier isomeren Weinsäuren nach: der inaktiven Mesoweinsäure, der Traubensäure, der Rechts- und der Linksweinsäure und zeigte, dass die beiden letzteren in gleichen, aber entgegengesetzt gebauten enantiomorphen Formen krystallisiren, dass sie beide den polarisirten Lichtstrahl um gleiche Winkel, aber nach entgegengesetzten Richtungen ablenken, und dass sie zu gleichen Theilen gemengt, die racemische Form, die optisch inaktive Traubensäure liefern. Es gelang ihm auch, die Traubensäure wieder in die aktiven Weinsäuren zu zerlegen und zwar 1. durch Krystallisation des Natriumammoniumsalzes und Trennung der dabei auftretenden

*) 1) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 442; 28, pag. 56; 38, pag. 437; Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie. Paris 1861. 1a) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1. 2) DESSAIGNES, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 242. 3) HORNEMANN, Jahresb. Chem. 1863, pag. 381. 4) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 175. 5) DEBUS, Ann. Chem. 166, pag. 124. 6) SCHIFF, Ann. Chem. 113, pag. 189. 7) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 751, pag. 366. 8) PICKERING, Chem. Soc. Journ. 51, pag. 367. 8a) LEIDIE, Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, pag. 269. 9) GROSJEAN, Chem. Soc. Journ. 43, pag. 336. 10) cf. MARCHLEWSKI, Ber. 25, pag. 1560; GERLACH, Jahresb. Chem. 1859, pag. 44; H. SCHIFF, Ann. Chem. 113, pag. 189; MAISCH, Jahresb. Chem. 1865, pag. 392. 11) GERLACH, Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, pag. 466. 12) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 29, pag. 244. 13) LANDOLT, Ber. 6, pag. 1075.

enantiomorphen Formen; 2. durch Krystallisation der Cinchonin- und Chinicinsalze, wobei im ersten Falle das linksweinsaure, im letzteren das rechtsweinsaure Salz zuerst sich abscheidet; 3. durch Behandeln einer Lösung von saurem traubensaurem Ammonium mit Sporen von *Penecillium glaucum*, wobei nach der Entwicklung des Pilzes nur Linksweinsäure in Lösung bleibt.

Diese auffallenden Thatsachen begleitete ihr genialer Entdecker mit folgenden Bemerkungen: »Sind die Atome der Weinsäure nach den Windungen einer rechtsdrehenden Schraube angeordnet, oder befinden sie sich an den Ecken eines irregulären Tetraëders, oder bieten sie sonstige bestimmte asymmetrische Gruppirung dar? Wir müssen auf diese Frage die Antwort schuldig bleiben. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass dort die Atome eine unsymmetrische Anordnung nach Art der keiner gegenseitigen Deckung fähigen Spiegelbilder besitzen. Ebenso sicher ist es, dass die Atome der linken Säure genau die entgegengesetzte dissymmetrische Anordnung haben« (1).

Die isomeren Weinsäuren waren das erste Beispiel stereoisomerer Verbindungen, deren heute eine grosse Zahl bekannt ist; und die Antwort auf die Frage nach der Ursache dieser Art von Isomerie hat in einer bis heute völlig befriedigenden Weise die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff gegeben, die in dem Artikel »Stereochemie« dieses Handwörterbuches ausführliche Besprechung gefunden hat.

1. Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure findet sich in den Pflanzen sehr verbreitet, namentlich in Früchten, so in den Trauben, Tamarinden, Vogelbeeren, in den Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. a. m., theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden. Sie entsteht, neben Traubensäure, bei der Oxydation von Milchzucker (1a), Rohrzucker, Gummiarabicum, Zuckersäure und Sorbin (2, 3) mit Salpetersäure; ferner aus Stärke und Glycose (?) und Salpeteräure (4); sowie bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Oxaläther (?) (5).

Gewonnen wird sie aus Weinstein, ihrem sauren Kaliumsalz (s. u.) und aus Weinhefe.

---

14) LANDOLT, Ber. 13, pag. 2329. 15) cf. PRIBRAM, Mon. Chem. 9, pag. 488; Ber. 22, pag. 6; LONG, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 663; BIOT, Jahresb. Chem. 1850, pag. 169. 16) KRECKE, Jahresb. Chem. 1872, pag. 154. 17) THOMSEN, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 218. 18) STOHMANN, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 302. 19) BISCHOFF u. WALDEN, Ber. 22, pag. 1814. 20) VÖLCKEL, Ann. Chem. 89, pag. 57. 21) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 29, pag. 309. 22) LIEBERMANN, Ber. 15, pag. 428. 23) FREYDL, Mon. Chem. 4, pag. 150. 24) JOWANOWITSCH, Mon. Chem. 6, pag. 476. 25) JUNGFLEISCH, Jahresb. Chem. 1872, pag. 515. 26) DESSAIGNES, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 244. 27) BOUCHARDAT, Bull. soc. chim. 34, pag. 495. 28) VANGEL, Ber. 13, pag. 356. 29) KEKULÉ, Ann. Chem. 131, pag. 88. 30) BOURGOIN, Bull. soc. chim. 11, pag. 405. 31) CLAUS, Ber. 8, pag. 950. 32) FITZ, Ber. 12, pag. 476. 33) DUMAS, MALAGUTI u. LEBLANC, Ann. Chem. 64, pag. 329. 34) LIMPRICHT, u. USLAR, Ann. Chem. 94, pag. 321. 35) KÖNIG, Ber. 14, pag. 211. 36) STÄDELER u. KRAUSE, Jahresb. 1854, pag. 746. 37) BARFÖD, Zeitschr. analyt. Chem. 3, pag. 292. 38) BRAUN, Zeitschr. analyt. Chem. 7, pag. 349. 39) FENTON, Zeitschr. analyt. Chem. 21, pag. 123. 40) MOHLER, Bull. soc. chim. (3) 4, pag. 728. 41) BERTHELOT u. FLEURIEN, Zeitschr. analyt. Chem. 3, pag. 216. 42) NESSLER u. BARTH, das. 21, pag. 60; 22, pag. 159; cf. KAYSER, das. 22, pag. 123. 43) BÖCKMANN, Chem -techn. Untersuchungsmethoden 1893, II, pag. 367. 44) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 86, pag. 1024; bull. soc. chim. 29, pag. 451. 45) Zeitschr. analyt. Chem. 22, pag. 270; 29, pag. 579. 46) GOLDENBERG, GÉROMOND & Co. Chem. Zeitg. 1888, pag. 390. 47) cf. Chem. Zeitg. 1889, pag. 356. 48) B. PHILIPS, Zeitschr.

Darstellung. Als Rohmaterial dienen die ausgepressten Trauben- etc. Rückstände der Weinbereitung, die »Trester« und das »Fassgeläger«, welches sich während der Jungweingährung und des Lagerns in den Fässern in mit schlammiger Hefe und mit Eiweissstoffen durchsetzten braunen Krusten absetzt und grösstentheils aus »rohem Weinstein«, Kaliumbitartrat mit etwas Calciumtartrat besteht.

Um den in den Trestern enthaltenen Weinstein zu gewinnen, destillirt man zunächst den Weinspiritus bezw. das Cognacöl ab und versetzt die heisse Schlempe mit etwas Salzsäure, um allen Weinstein zu lösen, filtrirt durch Filterpressen und neutralisirt mit Kalk, worauf Calciumtartrat niederfällt.

Der rohe Weinstein der Fässer wird gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und durch Kochen mit Schlemmkreide neutralisirt, worauf Calciumtartrat mit der Hälfte der Weinsäure niederfällt, während die andere Hälfte als leicht lösliches Dikaliumtartrat in Lösung bleibt:

$$2C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOK\end{matrix} + CaCO_3 = C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}\diagup COO \\ \diagdown COO\end{matrix}\!\!>Ca + C_2H_2(OH)_2\begin{matrix}\diagup COOK \\ \diagdown COOK\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Aus der Lösung des Dikaliumtartrats wird durch Chlorcalcium oder Gyps ebenfalls Calciumtartrat gefällt. Das Kalksalz wird dann mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zerlegt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Gyps nach Entfärben mit Thierkohle zur Krystallisation eingedampft.

Die Rechtsweinsäure bildet monokline Säulen vom spec.-Gew. 1·764 (6); 1·7594 bei $\frac{7°}{4°}$ (7); ihre Lösungswärme fand THOMSEN zu — 3·596; BERTHELOT und JUNGFLEISCH zu — 3·270 und PICKERING zu — 3.454 (8);

Die Weinsäure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

100 Thle. Wasser lösen bei (8a)

0°	115·04 Thle.	35°	165·72 Thle.	70°	243·66 Thle.
5°	120·0 „	40°	176·0 „	75°	258·05 „
10°	125·72 „	45°	185·06 „	80°	273·33 „
15°	132·20 „	50°	195·0 „	85°	289·50 „
20°	139·44 „	55°	205·83 „	90°	306·56 „
25°	147·55 „	60°	217·55 „	95°	324·51 „
30°	156·20 „	65°	230·16 „	100°	343·35 „

analyt. Chem. 29, pag. 577. 49) KLEIN, Zeitschr. anal. Chem. 24, pag. 379; s. a. WEIGERT, daselbst 23, pag. 357. 50) KANONNIKOW, Journ. russ. chem. Ges. 22, pag. 369; SONNENTHAL, Mon. Chem. 12, pag. 611. 51) KÜMMEL, Ann. Phys. II, 43, pag. 509. 52) KANONNIKOW, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 357. 53) PASTEUR, Jahresb. Chem. 1853, pag. 415. 54) HAHN, dasselbst 1859, pag. 286. 55) PASTEUR, Jahresb. 1854, pag. 395. 56) SCHIFF, Ann. Chem. 112, pag. 89. 57) BUIGNET, Jahresb. Chem. 1861, pag. 15. 58) LANDOLT, Ber. 6, pag. 1076. 59) LOSSEN, Ann. Chem. Suppl. 6, pag. 233. 60) SCHABUS, Jahresb. Chem. 1854, pag. 396. DULK, Ann. Chem. 2, pag. 47. 61) KLEIN, Ann. chim. phys. VI, 10, pag. 118. 62) DUMAS u. PIRIA, Ann. Chem. 44, pag. 88. 63) THOMSEN, Journ. pr. Chem. II, 34, pag. 85. 64) cf. THOMSEN, Journ. pr. Chem. II, 35, pag. 145. 65) OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 107. 66) GERLACH, Zeitschr. analyt. Chem. 26, pag. 452. 67) KREMERS, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 291. 68) MITSCHERLICH, Ann. Chem. 44, pag. 288. 69) KLEIN, Ann. chim. phys. VI, 10, pag. 116. 70) SCHABUS, Jahresb. Chem. 1850, pag. 377; COOKE, Jahresb. Chem. 1880, pag. 805. 71) WALDEN, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 466. 72) ALLUARD, Jahresb. Chem. 1864, pag. 94. 73) CHANCEL, Jahresb. Chem. 1865, pag. 830. 74) BABO u. PORTELE, Zeitschr. analyt. Chem. 22, pag. 109. 75) cf. BORNTRÄGER, Zeitschr. analyt. Chem. 25, pag. 334. 76) KISSEL, Zeitschr. analyt. Chem. 8, pag. 410. 77) BLARER, Zeitschr. analyt. Chem. 31, pag. 217. 78) HEIDENHAIN, Zeitschr. analyt. Chem. 27, pag. 689. 79) OSTWALD, Journ. pr. Chem. II, 29, pag. 50. 80) DUMAS, PIRIA u. BERLIN, Ann. Chem. 64, pag. 358. 81) THOMSEN, Journ. pr. Chem. II, 34, pag. 89. 82) LEGRAND, Ann. Chem. 17, pag. 35. 83) PICKERING,

Die kalt gesättigte, wässrige Weinsäurelösung wird durch Zusatz des halben Volums Vitriolöl gefällt (9, 10, 11).

100 Thle. 80 proc. Alkohol lösen bei 15° 48·54 Thle.; 90 proc. Alkohol 29·146 Thle., absoluter Alkohol 20.385 Thle. Weinsäure (12).

100 Thle. einer Lösung in Aether halten 0·393 Thle. derselben.

Eine Lösung von p Gramm Weinsäure in 100 cbcm. wässriger Lösung von 15° dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts: $[\alpha]_D = 15·06 - 0·131\ p$ (13). Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure; in einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (14, 15, 16).

Für wässrige Weinsäurelösungen ist nach THOMSEN (17) das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$.

⅌ Weinsäure	10°	15°	20°	25°	30°
50	5·93	6·67	7·38	8·03	8·64
40	7·58	8·26	8·91	9·51	10·07
30	9·22	9·85	10·45	10·99	11·50
20	10·87	11·44	11·98	12·47	12·93

Die Weinsäure ist stark pyroelektrisch. Die Verbrennungswärme beträgt für 1 Grm. 1·45 Cal. (18).

Die Weinsäure schmilzt bei 168—170° (19) und geht dabei in die isomere Metaweinsäure (s. u.) über; in geringer Menge findet diese Umsetzung auch beim Eindampfen wässriger Weinsäurelösung statt.

Beim Erhitzen von Weinsäure oder von Tartraten tritt ein charakteristischer Geruch nach verbranntem Zucker auf. Bei der Destillation der Weinsäure entstehen Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Uvinsäure, $C_7H_8O_3$, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Aldehyd, Aceton (20), Dipyrotartraceton (21) u. a. m.

Mischt man zu der Destillation 3 Thle. Weinsäure mit 1 Thl. Glaspulver, so erhält man 3.4⅌ Brenztraubensäure, 0·8⅌ Brenzweinsäure, 0·16⅌ Ameisensäure und sehr kleine Mengen von Milchsäure, Essigsäure und Formaldehyd (22).

Chem. soc. Journ. 51, pag. 317. 84) FRESENIUS, Ann. Chem. 53, pag. 234. 85) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 21, pag. 162. 86) MAYER, Ann. Chem. 101, pag. 166. 87) HINTZE, Ann. Chem. 226, pag. 201. 88) CASSELMANN, Jahresb. 1855, pag. 475. 89) MOHR, Jahresb. Chem. 1865, pag. 393. 90) SCHMIDT u. HIEPE, Zeitschr. analyt. Chem. 21, pag. 536. 91) BRETT, Ann. Chem. 23, pag. 133. 92) ORDONNEAU, Bull. soc. chim. III, 6, pag. 262. 93) FRISCH, Jahresb. Chem. 1866, pag. 401. 94) SCHIFF, Ann. Chem. 125, pag. 146. 95) DUVE, Jahresb. 1869, pag. 540. 96) CLÈVE, Bull. soc. chim. 21, pag. 202; cf. CRUDNOWICZ, Jahresb. 1860, pag. 128. 97) ERDMANN, Ann. Chem. 21, pag. 14. 98) CLÈVE, Bull. soc. chim. 21, pag. 122 u. 252. 99) MITSCHERLICH u. WERTHER, Journ. pr. Chem. 32, pag. 409. 100) MARIGNAC, Jahresb. Chem. 1859, pag. 288. 101) PELOUZE, Ann. Chem. 44, pag. 100. 102) EVANS, Jahresb. Chem. 1883, pag. 1085; GUNTZ, Ann. chim. phys. VI, 13, pag. 395. 103) CLARKE u. EVANS, Ber. 16, pag. 2381. 104) BERLIN, Ann. Chem. 64, pag. 359. 105) LIEBIG, Ann. Chem. 26, pag. 132, 106) cf. KNAPP, Ann. Chem. 32, pag. 76. 107) STREIT, Zeitschr. analyt. Chem. 22, pag. 110. 108) MARTENSON, Jahresb. Chem. 1869, pag. 539. 109) GRANDEAU, Jahresb. 1863, pag. 184. 110) KESSLER, Ann. chem. 68, pag. 334. 111) SCHIFF, Ann. Chem. 104, pag. 328. 112) SCHNEIDER, Ann. Chem. 88, pag. 260. 113) SCHWARZENBERG, Ann. Chem. 61, pag. 244; FRISCH, Jahresb. 1866, pag. 401. 114) MALAGUTI, Ann. Chem. 48, pag. 244. 115) RAMMELSBERG, Ann. Chem. 48, pag. 236. 116) PELIGOT, Ann. Chem. 56, pag. 231. 117) DULK, Ann. Chem. 2, pag. 62; MENU, Jahresb. Chem. 1873, pag. 509. 118) SOUBEIRAN u. CAPITAINE, Ann. Chem. 34, pag. 204. 119) s. a. BERZELIUS,

Bei der trocknen Destillation von Seignettesalz (s. u.) mit Kalk werden Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol gebildet (23).

Weinsäure und Glycerin liefern bei mässigem Erhitzen weinsaure Glycerinester; bei 140° und darauf folgender Destillation entstehen wesentlich Kohlendioxyd und Brenztraubensäureglycid, $C_3H_3O_2 \cdot C_3H_5O$, und in untergeordneten Mengen Akroleïn und Brenztraubensäure (24).

Beim Erhitzen von Weinsäure mit $\frac{1}{10}$ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; letztere wird bei 165° in grösserer Menge gewonnen (25).

Bei langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure werden Traubensäure, Brenzweinsäure und Mesoweinsäure gebildet (26). Mit 6—7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure erhitzt, liefert die Weinsäure unter anfänglicher Entbindung von Kohlenoxyd, dem später Kohlendioxyd sich beimischt, Glycolsäure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (27).

Erwärmt man Weinsäure mit concentrirter Phosphorsäure, so wird ein Gasgemenge aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entbunden (28).

Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (29, 30).

Bei der Oxydation von Weinsäure mit Chromsäure, Kaliumpermanganat, Bleisuperoxyd, Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure.

Die Lösungen edler Metalle werden reducirt; Silber als Spiegel abgeschieden unter Bildung von Oxalsäure (31).

Ferrosulfat reducirt zu Isoarabinsäure, $C_6H_{10}O_5$.

Phosphorpentachlorid erzeugt Chlorfumarsäurechlorid.

Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalks werden neben wenig Alkohol gebildet Essigsäure, Propion- und Buttersäure (32, 33, 34).

Bei der Fäulnissgährung vom Ammoniumtartrat entstehen Kohlendioxyd, Bernsteinsäure, Essigsäure und Ameisensäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure (35).

Die Wasserstoffatome der an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle vertreten; dafür verbindet sich die Weinsäure leicht

---

Jahresb. 25, pag. 236. 120) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. II, 18, pag. 239. 121) FABIAN Ann. Chem. 103, pag. 248. 122) WERTHER, Ann. Chem. 52, pag. 301. 123) SCHIFF, Ann. Chem. 123, pag. 46. 124) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 51, pag. 369. 125) J. FAYOLLAT, Compt. rend. 117, pag. 630. 126) DUMAS u. PELIGOT, Ann. chim. phys. II, 5, pag. 373. 127) ANSCHÜTZ, Ber. 13, pag. 1176 u. 18, pag. 1399. 128) OSIPOW, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 581. 129) PICTET, Jahresb. Chem. 1882, pag. 856. 130) cf. LANDOLT, Ann. Chem. 189, pag. 324. 131) cf. PERKIN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 293. 132) MULDER u. MEULEN, Ber. 14, pag. 918. 133) LASSER-COHN, Ber. 20, pag. 2003. 134) PICTET, Ber. 14, pag. 2790. 135) BREUNLIN, Ann. Chem. 91, pag. 314; cf. BALLARD, Ann. Chem. 52, pag. 314. 136) BERTHELOT, Ann. chim. phys. III, 54, pag. 84. 137) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 330. 138) DESSAIGNES, Ann. Chem. 82, pag. 362; DEMOLE, Ber. 10, pag. 1789; KEKULÉ, Ann. Chem. 221, pag. 245. 139) HENRY, Ber. 3, pag. 532. 140) PERKIN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 283. 141) COLSON, Bull. soc. chim. III, 7, pag. 238. 142) WISLICENUS, Ann. Chem. 129, pag. 187. 143) RUHEMANN, Ber. 20, pag. 3366. 144) FREMY, Ann. Chem. 29, pag. 144 u. 78, pag. 308. 145) SCHIFF, Ann. Chem. 125, pag. 129. 146) cf. SCHÜTZENBERGER, Jahresb. Chem. 1861, pag. 439. 147) GERHARDT u. LAURENT, Jahresb. Chem. 1847/48, pag. 508; cf. ERDMANN, Ann. Chem. 21, pag. 9. 148) GROTE, Ann. 130, pag. 203. 149) DEMONDESIR, Ann. Chem. 80, pag. 303. 150) PASTEUR, Jahresb. Chem. 1853, pag. 416. 151) BÖTTINGER, Ann. Chem. 188, pag. 315. 152) GRUBER, Ber. 12, pag. 514. 153) BARTH, Mon. Chem. 1, pag. 869. 154) KEKULÉ, Ann. Chem. 221, pag. 247. 155) MILLER, Ber. 22, pag. 2016. 156) JUNG-

mit Säuren wie mit Salpetersäure. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht Monobrombernsteinsäure; Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und weiter zu Bernsteinsäure. Organische Säurechloride erzeugen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren.

Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd und anderen Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 At. Kupfer in Lösung zu halten (36). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch Kupfer vertreten, z. B. $C_2H_2(O_2 \cdot Cu)(COOK)_2$.

Erkennung der Weinsäure.

Für Weinsäure charakteristisch ist das saure Kalium- und das neutrale Calciumsalz.

Freie Weinsäure giebt mit Kaliumacetat einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag von Kaliumbitartrat; die Entstehung desselben wird durch Reiben mit einem Glasstabe oder durch Zusatz von Alkohol gefördert.

Aus der Lösung neutraler Tartrate fällt Chorcalcium weinsaures Calcium; die Fällung tritt bei Anwesenheit von Ammonsalzen langsamer ein. Der Niederschlag löst sich in Kohlendioxyd, freier Kali- oder Natronlauge und fällt beim Kochen gelatinös aus.

Gypswasser giebt mit freier Weinsäure keine Fällung; wohl aber nach einiger Zeit mit der Lösung neutraler Alkalisalze.

Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (37).

Giebt man zu einer Weinsäurelösung eine Lösung von Luteokobaltchlorid (1:12) und hierauf Natronlauge, so geht beim Kochen die anfangs gelbe Farbe durch grün in blauviolett über (Unterschied von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure etc., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (38).

Wird eine Lösung von Weinsäure oder von weinsaurem Alkali mit Ferrosalz, darauf mit 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und endlich mit überschüssigem Alkali versetzt, so entsteht eine violette Färbung (Unterschied von Citronensäure) (39).

FLEISCH, Bull. soc. chim. 21, pag. 146. 157) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 18, pag. 203 158) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 165. 159) KEKULÉ u. ANSCHÜTZ, Ber. 13, pag. 2150, Ann. Chem. 226, pag. 191; cf. TANATAR, Ber. 12, pag. 2293. 160) PASTEUR, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 242; JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 19, pag. 198; cf. KEKULÉ, Ann. Chem. Suppl. 1, pag. 376; PERKIN u. DUPPA, Ann. Chem. 117, pag. 130. 161) DEMUTH u. MEYER, Ber. 21, pag. 268. 162) s. a. SCHÖYEN, Ann. Chem. 132, pag. 168 u. STÄDEL, Ber. 11, pag. 1752. 163) GEUVRESSE, Bull. soc. chim. III, 7, pag. 226. 164) LÖWIG, Jahresb. Chem. 1861, pag. 605. 165) KLEIN, Journ. pr. Chem. 2, 20, pag. 157. 166) BISCHOFF u. WALDEN, Ber. 22, pag. 1815. 167) PERKIN, Chem. soc. Journ. 31, pag. 366. 168) OSIPOW, Ann. Chem. Phys. 4, pag. 476 u. 580. 169) PICKERING, Chem. Soc. Journ. 51, pag. 367. 170) LEIDIE, Zeitschr. analyt. Chem. 22, pag. 269. 171) MARCHLEWSKI, Ber. 25, pag. 1560. 172) FRESENIUS, Ann. Chem. 41, pag. 1. 173) PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. III, 3, pag. 129. 174) WYRUBOW, Ann. chim. phys. VI, 9, pag. 229. 175) RAOULT, Ann. Chem. Phys. 1, pag. 188. 176) DELFFS, Jahresb. Chem. 1850, pag. 380. 177) FRESENIUS, Ann. Chem. 53, pag. 230. 178) SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 326. 179) KUHLMANN u. PROVOSTAYE, Ann. Chem. 126, pag. 77. 180) WERTHER, Ann. Chem. 52, pag. 307. 181) LIEBIG, Ann. Chem. 26, pag. 159. 182) LIEBIG u. REDTENBACHER, Ann. Chem. 38, pag. 133. 182a) GUÉRIN, Ann. Chem. 22, pag. 252. 183) ANSCHÜTZ u. PICTET, Ber. 13, pag. 1178. 184) ANSCHÜTZ, Ber. 18, pag. 1399. 185) MICHAEL u. MAISCH, Journ. pr. Chem. II, 46, pag. 234; cf. PUM, Mon. Chem. 9, pag. 446. 186) PERKIN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 286. 187) ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 247, pag. 115. 188) HAUS-

Weinsäure und ihre Salze erzeugen mit 1 Cbcm. einer Lösung von 1 Grm. Resorcin in 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auf 125° eine violettrothe Färbung. Bedingung ist Abwesenheit von Nitraten und Nitriten (40).

Bestimmung von Weinsäure und Weinstein.

1. Im Weine.

I. Die allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure und des Weinsteins siehe dieses Handwörterbuch, Artikel »Wein«, Bd. XIII, pag. 141. Zu bemerken wäre noch, dass man das Titriren in folgender Weise vornimmt:

Man löst die gewonnenen Weinsteinmengen in ca. 20 Cbcm. Wasser und titrirt mit $\frac{1}{20}$ Normalalkali. Der Kolben, in welchem der Kalizusatz erfolgt war, enthält den Weinstein der freien Weinsäure als Kaliumbitartrat, während in dem anderen Kolben nur der Weinstein des Weines gefällt wurde. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergiebt sich der Gehalt an freier Weinsäure.

1 Cbcm. $\frac{1}{20}$-Normalkali entspricht 0·047 % Weinstein und 0·0375 % freier Weinsäure im Weine (41, 42).

II. In besonderen Fällen empfiehlt sich folgende Methode (42).

50 Cbcm. Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups — zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand — eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit geringen Mengen Weingeist von 96 Vol.-% nachgespült und unter energischem Umschütteln allmählich weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Alkoholmenge 100 Cbcm. beträgt. Man lässt verkorkt ca. 4 Stunden an einem kalten Orte stehen, filtrirt und wäscht mit 96 proc. Alkohol aus; das Filter giebt man in den Kolben zurück, versetzt mit etwa 30 Cbcm. warmem Wasser und titrirt wie oben angegeben.

Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zähklumpige, sich ausscheidende Pektinkörper

---

HOFER, Chem. Soc. Journ. 51, pag. 369. 189) FITTIG, DAIMLER u. KELLER, Ann. Chem. 249, pag. 208. 190) LEVY u. WITTE, Ann. Chem. 254, pag. 102. 191) ANSCHÜTZ u. GELDERMANN, Ann. Chem. 261, pag. 130. 192) SÖDERBAUM, Ber. 24, pag. 1228. 193) s. a. HANTZSCH u. MIOLATI, Ann. Chem. Phys. 10, pag. 31. 194) MÜLLER, Ber. 16, pag. 2985. 195) ARPPE, Ann. Chem. 93, pag. 352. 196) POLIKIER, Ber. 24, pag. 2959. 197) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 23, pag. 2049. 198) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 195. 199) FREUND, Ber. 24, pag. 4193. 200) SCHIFF, Ann. Chem. 232, pag. 157. 201) PASTEUR, Jahresb. Chem. 1853, pag. 423. 202) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 19, pag. 101. 203) DESSAIGNES, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 245. 204) PRZYBYTEK, Ber. 17, pag. 1412. 205) KILIANI, Ber. 14, pag. 2530. 206) DÖBNER, Ber. 24, pag. 1755. 207) KEKULÉ u. ANSCHÜTZ, Ber. 14, pag. 713; cf. TANATAR, Ber. 13, pag. 1383. 208) LEHRFELD, Ber. 14, pag. 1819. 209) KEKULÉ u. STRECKER, Ann. Chem. 223, pag. 289. 210) BISCHOFF u. WALDEN, Ber. 22, pag. 1816. 211) DESSAIGNES, Ann. Chem. 136, pag. 212. 212) ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 226, pag. 199. 213) KEKULÉ, Ann. Chem. Suppl. 1, pag. 346. 214) MORAWSKI, Journ. pr. Chem. II, 11, pag. 450; WILM, Ann. Chem. 141, pag. 31. 215) CARIUS, Ann. Chem. 129, pag. 164. 216) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. chim. phys. I, 35, pag. 161; 64, pag. 42. 217) GEUTHER u. RIEMANN, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 318. 218) MOLDENHAUER, Ann. Chem. 131, pag. 340. 219) KEKULÉ, Ann Chem. Suppl. 2, pag. 95. 220) SIMPSON, Ann. Chem. 111, pag. 161. 221) CLAUS, Ann. Chem. 191, pag. 37. 222) WISLICENUS, Ann. Chem. 165, pag. 93. 223) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. Chem. 138, pag. 73. 224) BÖTTINGER, Ber. 9, pag. 837 u. 1823. 225) CLERMONT,

mechanisch geringe Mengen gelöster, freier Säure einschliessen. Dieser Fehler kann aber durch genügenden Sandzusatz und kräftiges Durchschütteln fast völlig vermieden werden.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft und 0·5 Cbcm. 20 proc., mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerte, Lösung von Kaliumacetat zugesetzt. Das Ganze wird mit 96 proc. Alkohol in einen Kolben gespült und wie oben weiter behandelt.

2. In Weinhefe und Rohweinstein.

a) Einfache, handelsübliche Methoden (43).

Das einfachste, allerdings auch roheste Verfahren ist die direkte Titration mit Alkali; dabei werden natürlich sämmtliche in der Hefe befindliche, sauer reagirende Substanzen wie Gerbsäure, Pektinstoffe u. a. m. als Kaliumbitartrat mit in Rechnung gebracht, während ein event. Gehalt an weinsaurem Calcium unberücksichtigt bleibt. In Folge dessen fällt das Resultat bei Untersuchung von Hefen nach dieser Methode viel zu hoch aus; bei Rohweinstein ist der Fehler geringer.

Nur wenig bessere Resultate liefert die sogen. Glühprobe. Nach dieser wird das Rohmaterial verascht, wodurch Kaliumbitartrat in Kaliumcarbonat und Calciumtartrat in Calciumcarbonat übergeführt wird; durch heisses Wasser wird ersteres gelöst, vom unlöslichen Calciumcarbonat abfiltrirt und in der wässrigen Lösung volumetrisch bestimmt. Der kohlensaure Kalk wird als solcher gewogen.

Auch dieses Verfahren giebt unzuverlässige Resultate, da etwa in der Hefe vorhandenes Calciumsulfat sich beim Glühen mit Kaliumcarbonat zu Kaliumsulfat und Calciumcarbonat umsetzt; auch geht beim Glühen leicht etwas Kaliumcarbonat durch Verdampfen verloren.

Trotzdem wird das Verfahren noch vielfach in England angewandt.

Eine in Frankreich noch häufig gebrauchte Untersuchungsmethode ist die sogen. »*analyse à la casserole*« von Röhrig: 50 Grm. fein gemahlene Hefe oder Weinstein werden in einen Liter kochenden, destillirten Wassers in Portionen zu 10 Grm. unter Umrühren eingetragen. Man lässt dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde stark kochen, füllt zum Liter auf, lässt 2 Stunden absitzen und giesst die klare Flüssigkeit vorsichtig von den abgesetzten Verunreinigungen in eine

Ber. 6, pag. 72. 226) Kressner, Ann. Chem. 192, pag. 138. 227) Conrad, Ann. Chem. 188, pag. 227. 228) Béchamp, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 371. 229) Sacc, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 432. 230) Schröder, Ber. 13, pag. 1072. 231) Hess, Ann. Phys. N. F. 35, pag. 425. 232) Luginin, Ann. chim. phys. VI, 23, pag. 198. 233) Stohmann, Journ. pr. Chem. II, 40, pag. 209. 234) Elektr. Leitvermögen, Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 285. 235) Arppe, Ann. Chem. 66, pag. 79. 236) Arppe, Ann. Chem. 88, pag. 229. 237) Brühl, Ber. 26, pag. 337; Braunschweig, Journ. pr. Chem. 47, pag. 274. 238) Perkin, Chem. Soc. Journ. 45, pag. 516. 239) cf. Malaguti, Ann. Chem. 25, pag. 274. 240) Hjelt, Ber. 16, pag. 2624. 240a) Michaelis, Ber. 26, pag. 2181. 241) Böttinger, Ber. 11, pag. 1352. 242) Perkin, Chem. Soc. Journ. 53, pag. 564. 243) Lebedew, Ann. Chem. 182, pag. 329. 244) Michael, Journ. pr. Chem. II, 45, pag. 60. 245) Fittig, Ann. Chem. 188, pag. 51. 246) Swarts, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 55 u. 1873, pag. 582. 247) Beer, Ann. Chem. 216, pag. 79. 248) Anschütz u. Reuter, Ann. Chem. 254, pag. 144. 249) Auwers u. Imhäuser, Ber. 24, pag. 2236. 250) Bourgoin, Bull. soc. chim. 28, pag. 459. 251) Schulthess u. Michael, Journ. pr. Chem. II, 43, pag. 593. 252) Petri, Ber. 14, pag. 1637. 253) Krusemark u. Fittig, Ann. Chem. 206, pag. 2. 254) cf. Friedländer, Ann. Chem. 203, pag. 356. 255) Bischoff u. Emmert, Ber. 15, pag. 1107. 256) Lagermark, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 299. 257) Swarts, daselbst 1866, pag. 722. 258) Pinner, Ber. 12, pag. 2053. 259) Henry, Jahresb. Chem. 1885, pag. 1333; Bull. soc. chim. 43, pag. 619. 260) Arppe, Ann. Chem. 87, pag. 230; cf. Biffi, Ann. Chem. 91, pag. 105. 261) Reboul,

flache, reine Porcellanschale. In dieser bleibt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden stehen, je nach den Kaufbedingungen (»*douze heures, vingt-quatre heures de crystallisation*«). Man rührt von Zeit zu Zeit um, nach der bestimmten Zeit giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht den Rückstand zweimal mit ¼ Liter kaltem Wasser und trocknet ihn scharf, worauf er gewogen wird. Das Gewicht wird mit 2 multiplicirt und der erhaltenen Zahl 10 hinzuaddirt für den Verlust im Waschwasser. (!)

Die so erhaltene Zahl soll direkt den Procentgehalt an Kaliumbitartrat und Calciumtartrat angeben.

b) Exakte Methoden.

1. Nach SCHEURER-KESTNER: Die Hefe oder der Rohweinstein wird mit Salzsäure extrahirt, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt, und sämmtliche Weinsäure mit Chlorcalcium als Calciumtartrat gefällt. Der Niederschlag wird sorgfältig gewaschen, getrocknet und geglüht; die Menge des Calciumcarbonates im Glührückstand wird auf weinsaures Calcium umgerechnet (44).

Das Verfahren liefert zu niedrige Resultate, da weinsaurer Kalk auch in kaltem Wasser etwas löslich ist.

2. GOLDENBERG's Methode nach FRESENIUS (45). 10 Grm. Rohmaterial werden mit 7 Grm. Kaliumcarbonat und 150 Cbcm. Wasser 20 bis 30 Minuten gekocht; die Lösung wird in einen Kolben von 200 Cbcm. gespült, bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

Bei Hefen wird zur Ausgleichung des durch den unlöslichen Rückstand eingenommenen Volums bis auf 203 Cbcm. aufgefüllt.

Die Lösung wird durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrirt, 100 Cbcm. des Filtrats auf 25 Cbcm. eingedampft, 5 Cbcm. Eisessig zugefügt, umgerührt und ca. 15 Minuten in bedeckter Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf werden 100 Cbcm. absoluter Alkohol zugefügt, worauf man nach kräftigem Umschütteln 15 Minuten ruhig stehen lässt. Der ausgeschiedene Weinstein wird abgesaugt und mit 96 proc. Alkohol sorgfältig ausgewaschen, bis der Waschalkohol nach dem Verdünnen mit Wasser durch einen Tropfen Normal-

Ann. chim. phys. V, 14, pag. 501. 262) MARKOWNIKOW, Ann. Chem. 182, pag. 341. 263) PECHMANN u. JENISCH, Ber. 24, pag. 3252. 264) CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. Chem. 222, pag. 254. 265) KILIANI, Ber. 18, pag. 640. 266) WISLICENUS u. LIMPACH, Ann. Chem. 192, pag. 128. 267) DRESSEL, Ann. Chem. 256, pag. 177. 268) PERKIN, Ber. 19, pag. 1055. 269) CARETTE, Bull. soc. chim. 45, pag. 270 u. 46, pag. 65. 270) WOLFFENSTEIN, Ber. 25. pag. 2777. 271) ANGER, Ann. chim. phys. VI, 22, pag. 357. 272) PINNER, Ber. 23, pag. 2943. 273) KRAFFT u. NÖRDLINGER, Ber. 22, pag. 817. 274) BERTHELOT u. PETIT, Ann. chim. phys. VI, 17, pag. 135. 275) STOHMANN, Zeitschr. phys. Chem. 10, pag. 419. 276) ZINCKE, Ber. 25, pag. 2226. 277) REBOUL u. BOURGOIN, Bull. soc. chim. 27, pag. 348. 278) AUWERS u. BERNHARDI, Ber. 24, pag. 2230. 279) BERNHEIMER, Gazz. chim. ital. 12, pag. 281. 280) PINNER, Imidoäther, pag. 48. 281) PINNER, Ber. 23, pag. 2944. 282) RITTHAUSEN, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 93 u. 286. 283) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 169, pag. 157. 284) WOLFF, Ann. Chem. 260, pag. 119. 285) RITTHAUSEN u. KREUSLER, Journ. pr. Chem. II, 3, pag. 314. 286) RATH, Journ. pr. Chem. 137, pag. 232; OEBBEKE, Ber. 17, pag. 1725. 287) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1728. 288) SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol, Chem. 10, pag. 143. 289) LINKE, Ann. Chem. 260, pag. 123. 290) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem. 9, pag. 256. 291) HOFFMEISTER, Ann. Chem. 189, pag. 14. 292) KWISDA, Mon. Chem. 12, pag. 426. 293) HABERMANN, Ann Chem. 179, pag. 248. 294) SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. 16, pag. 314. 295) MENOZZI u. APPIANI, Gazz. chim. ital. 22, 2, pag. 105. 296) HAITINGER 3, pag. 228; ANDERLINI, Gazz. chim. 19, pag. 100. 297) SCHÜTZENBERGER,

lauge alkalische Reaction annimmt. Dann wird der Weinstein mit Halbnormallauge, die auf Weinstein oder Weinsäure eingestellt ist, titrirt.

Diese Methode kommt in der Praxis meistens zur Anwendung.

Es ist derselben zum Vorwurfe gemacht worden, dass sie vielfach zu hohe Resultate liefert; namentlich ist nachgewiesen, dass beim Kochen der Hefe mit Kaliumcarbonat sauer reagirende Pektinstoffe mit extrahirt werden, die nachher beim Zusatz von Eisessig mit dem Weinstein ausfallen und bei der Titration oft nicht unbedeutende Mengen Alkali sättigen.

Diese Fehlerquelle vermeidet folgende von GOLDENBERG-GÉROMONT angegebene (46)

Salzsäure-Methode: 6 Grm. Hefe werden mit 9 Cbcm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·10 bei Zimmertemperatur angerührt, allmählich mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und unter öfterem Umrühren 1 bis 2 Stunden digerirt. Die Mischung wird mit Wasser auf 100 Cbcm. aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter gegossen. Vom Filtrate werden 50 Cbcm. in einem bedeckten Becherglase mit 10 Cbcm. Kaliumcarbonatlösung (= 3 Grm. K_2CO_3) versetzt und längere Zeit gekocht, bis das Kohlendioxyd ausgetrieben ist, und das Calciumcarbonat sich abgeschieden hat. Durch Filtriren und sorgfältiges Auswaschen vom Niederschlage getrennt, wird die Lösung in einer Schale auf 100 Cbcm. eingedampft und mit 2·5 Cbcm. Eisessig allmählich unter Umrühren angesäuert, mit 100 Cbcm. reinem Alkohol versetzt und so lange gerührt, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol, bringt Filter und Niederschlag in ein Becherglas, löst in heissem Wasser und titrirt mit Normalkalilauge. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt mit 5 multiplicirt den Procentgehalt des Rohmaterials an Gesammtweinsäure. Unter Berücksichtigung des Volumens des in Salzsäure ungelösten Rückstandes sind bei einem gefundenen Gehalt von 20% Weinsäure 0·7% abzuziehen; allgemein sind für (20 + n)% in Abzug zu bringen (0·7 + 0·02·n)% (cf. 47).

Bestimmung des Calciumtartrats. 1. Nach KLEIN (49): Man nimmt von dem Rohmaterial soviel, dass ca. 1·8 bis 2·2 Grm. Bitartrat darin enthalten sind, worüber eine Titration Aufschluss giebt, kocht das Abgewogene mit Wasser aus, dekantirt nach dem Absitzenlassen des Satzes und wiederholt dieses fünfmal; dann wird filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden

Ber. 8, pag. 643. 298) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. pr. Chem. II, 20, pag. 391. 299) GORUP, Ber. 10, pag. 780. 300) SCHULZE, Ber. 10, pag. 85. 301) SCHEIBLER, Ber. 2, pag. 296. 302) SCHULZE, Ber. 18, pag. 390. 303) cf. SCHULZE, Zeitschr. anal. Chem. 22, pag. 325. 304) RITTHAUSEN, Journ. pr. Chem. 103, pag. 239. 305) WOLFF, Ann. Chem. 260, pag. 128. 306) LIPPMANN, Ber. 15, pag. 1156. 307) MARKOWNIKOFF, Ann. Chem. 182, pag. 348. 308) PECHMANN u. JENISCH, Ber. 24, pag. 3250. 309) ANSCHÜTZ, Ber. 25, pag. 1976. 310) RIABININ, Journ. pr. Chem. II, 23, pag. 274. 311) KILIANI, Ber. 18, pag. 2516. 312) SCHEIBLER u. KILIANI, Ber. 21, pag. 3278. 313) SCHEIBLER u. KILIANI, Ber. 22, pag. 519. 314) WILL u. PETERS, Ber. 22, pag. 1698. 315) KILIANI, Ber. 21, pag. 3007. 316) E. FISCHER, Ber. 22, pag. 1845. 317) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 318. 318) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1842. 319) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 4224. 320) WISLICENUS u. LIMPACH, Ann. Chem. 192, pag. 134. 321) KILIANI, Ann. Chem. 218, pag. 369. 322) W. WISLICENUS, Ann. Chem. 233, pag. 115. 323) KREKELER, Ber. 19, pag. 3270. 324) KÖNIGS u. EPPENS, Ber. 25, pag. 266. 325) BISCHOFF u. JAUNSNICKER, Ber. 23, pag. 3400. 326) STOHMANN, Journ. pr. Chem. II, 40, pag. 214. 327) WEIDEL, Mon. Chem. 11, pag. 503. 328) BREDT, Ber. 14, pag. 1781. 329) BREDT, Ann. Chem. 208, pag. 62. 330) KREKELER, TOLLENS u. BLOCK, Ann. Chem. 238, pag. 288. 331) AUWERS, Ber. 24, pag. 308. 332) AUWERS, KÖBNER, u. MEYENBURG, Ber. 24, pag. 2888. 333) KOMNENOS, Ann. Chem 218, pag. 150. 334) AUWERS u. BERNHARDI, Ber. 24, pag. 2230. 335) GENVRESSE, Ann. chim. phys. 6, 24, pag. 120. 336) SOROKIN, Journ. pr. Chem. II, 23, pag. 276. 337) ZELINSKY, Ber. 22, pag. 2824.

der sauren Reaction. Das Filtrat wird auf 40 Cbcm. eingedampft, mit 5 Grm. Chlorkalium versetzt und absitzen gelassen. Dann wird der Weinstein abfiltrirt und ausgewaschen.

Zum Auswaschen dient folgende Lösung: 5 Grm. reiner Weinstein werden in 200 Cbcm. Wasser gegeben, 25 Grm. Chlorkalium zugefügt und auf 250 Cbcm. aufgefüllt; man lässt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen und filtrirt; die so erhaltene Flüssigkeit löst keinen Weinstein mehr.

Niederschlag und Filter kommen dann feucht in eine Schale; man löst in Wasser und titrirt mit Halbnormalalkalilauge. Indikator: Phenolphtaleïn.

Die Differenz zwischen der hier gefundenen Weinsäure und der Gesammtweinsäure ergiebt den Werth für das Calciumtartrat.

2. Nach PHILIPS (48): 10 Grm. Weinstein oder Hefe werden mit 150 Grm. Wasser aufgekocht und mit Normalnatronlauge genau neutralisirt. Dadurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während der weinsaure Kalk unangegriffen bleibt.

Man arbeitet nun weiter nach FRESENIUS (s. pag. 163) und findet ebenfalls aus der Differenz den Werth des Calciumtartrats.

Salze der Weinsäure.

Drehungsvermögen (50).

Rotationsdispersion (51).

Brechungsvermögen (52).

Saures Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_4H_5O_6$, krystallisirt nach PASTEUR monoklin (53), nach HAHN rhombisch (54); spec. Gew. = 1·68; $[\alpha]_D = 25 \cdot 65°$. Löst sich in 45·6 Thln. Wasser von 15°. Verbindet sich mit dem sauren Ammoniumsalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten; diese Verbindung löst sich in 11·8 Thln. Wasser von 15° (53).

Neutrales Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, bildet monokline Säulen; krystallisirt bei Gegenwart von inaktivem äpfelsaurem Ammoniak rhombisch (55). Spec. Gew. = 1·566 (56), = 1·523 (57); spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 34 \cdot 26°$ (58).

Weinsaures Hydroxylamin, $(NH_3O)_2 \cdot C_4H_6O_6$, bildet dünne Blätter (59).

Saures Lithiumsalz, $Li \cdot C_4H_5O_6 + H_2O$ (60), bildet kleine, rhombische Krystalle; $[\alpha]_D = 27 \cdot 43°$.

Neutrales Lithiumsalz, $Li_2 \cdot C_4H_4O_6$, $[\alpha]_D = 35 \cdot 84°$.

---

338) DRESSEL, Ann. Chem. 256, pag. 184. 339) BISCHOFF, Ber. 23, pag. 1465. 340) BISCHOFF u. MÜNTZ, Ber. 23, pag. 649 u. 24, pag. 1046. 341) AUWERS u. JACKSON, Ber. 23, pag. 1611. 342) AUWERS u. KÖBNER, Ber. 24, pag. 1930. 343) BISCHOFF u. JAUNSNICKER, Ber. 23, pag. 3402. 344) ZELINSKY u. BESREDKA, Ber. 24, pag. 465. 345) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 1054. 346) AUWERS u. VICTOR MEYER, Ber. 22, pag. 2013; cf. HELL u. WITTEKIND, Ber. 7, pag. 320. 347) AUWERS u. V. MEYER, Ber. 23, pag. 300. 348) BISCHOFF u. TIGERSTEDT, Ber. 23, pag. 1937. 349) WILLGERODT u. SCHIFF, Journ. pr. Chem. II, 41, pag. 521. 350) KNORR, Ber. 19, pag. 47. 351) WISLICENUS u. LIMPACH, Ann. Chem. 192, pag. 128. 352) EMERY, Ber. 24, pag. 285. 353) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 19, pag. 44. 354) WISLICENUS u. STADNICKI, Ann. Chem. 146, pag. 306. 355) BÖTTINGER, Ann. Chem. 172, pag. 241. 356) HARROW, Ann. Chem. 201, pag. 145. 357) FITTIG u. v. EYNERN, Ber. 23, pag. 3410. 358) PAAL, Ber. 17, pag. 2765. 359) BÖTTINGER, Ber. 13, pag. 1969. 360) BÖTTINGER, Ann. Chem. 208, pag. 127. 361) PAAL, Ber. 18, pag. 58. 362) BÖTTINGER, Ber. 17, pag. 317. 363) BÖTTINGER, Ann. Chem. 237, pag. 255. 364) FEIST, Ann. Chem. 250, pag. 192. 365) DIETRICH u. PAAL, Ber. 20, pag. 1082. 366) KNORR u. CAVALLO, Ber. 22, pag. 153. 367) DIETRICH u. PAAL, Ber. 20, pag. 1078. 368) DIETZEL, Ann. Chem. 250, pag. 197. 369) FITTIG u. SCHLÖSSER, Ber. 21, pag. 2133; Ann. Chem. 250, pag 212. 370) KNORR, Ber. 17, pag. 2864. 371) KNORR, Ber. 22, pag. 152. 372) FITTIG, Ber. 23, pag. 2526 u. 3410. 373) POLONOWSKY, Ann. Chem. 246, pag. 1. 374) FITTIG u. HANTZSCH, Ber. 21, pag. 3189. 375) FRITZ v. EYNERN, Ann. Chem. 250, pag. 178.

Doppelsalz, $2LiC_4H_5O_6 + (Li \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot TeO + 2H_2O$, bildet orthorhombische Nadeln (61).

Natriumbitartrat, saures weinsaures Natrium, $Na \cdot C_4H_5O_6 + H_2O$, bildet rhombische Säulen (62); $[\alpha]_D = 23{\cdot}95°$ (58, 63).

Natriumtartrat, neutrales Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (62), bildet Nadeln oder rhombische Säulen vom spec. Gew. 1·794. $[\alpha]_D = 30{\cdot}85°$. Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D \cdot m/100$ bei 15° = 60·75 — 0·08314 P — 0·001418 P^2; bei 20° = 60·56 — 0·04647 P — 0·002216 P^2; bei 25° = 61·35 — 0·08478 P — 0·001594 P^2, wo P die in 100 Grm. Lösung enthaltene Menge krystallisirten Salzes bedeutet (63, 64).

Elektrisches Leitvermögen (65).

Das Salz löst sich in 3·46 Thln. Wasser von 6°; in 2·28 Thln. bei 24°; in 1·75 Thln. bei 38°; in 1·5 Thln. bei 42·5°. Siedepunkt der wässrigen Lösung (66). Specifisches Gewicht derselben (67).

Natriumammoniumsalz, $Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, bildet rhombische Säulen vom spec. Gew. 1·58 (68); 1·587 (56). $[\alpha]_D = 32{\cdot}65°$; 21·2 Thle. des Salzes werden bei 0° von 78·8 Thln. Wasser gelöst. Das Salz scheidet sich aus einer übersättigten Lösung von traubensaurem Ammoniaknatrium beim Hineinbringen eines Krystalles von rechtsweinsaurem Ammoniaknatrium aus.

Natriumlithiumsalz, $NaLi \cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$.

Doppelsalz, $(Na \cdot C_4H_4O_6)_2 \cdot TeO + 2H_2O$, wird durch kochendes Wasser in TeO_2 und Natriumbitartrat zerlegt (69).

Saures weinsaures Kalium, Kaliumbitartrat, Weinstein, Cremor tartari, findet sich in den Tamarinden, den Weintrauben und den Traubenkämmen; es setzt sich als »Fassgeläger« während der Gährung des Mostes und der Jungweingährung an den Fasswänden ab; man löst es in heissem Wasser, klärt es durch Zusatz von Thon und heissem Wasser und krystallisirt es aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser um, wodurch es von weinsaurem Kalk befreit wird. Oder man behandelt es mit Soda und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. — Es bildet rhombische Krystalle (70) vom spec. Gew. 1·943 (70), 1·973 (56), 1·956 (57). $[\alpha]_D = 22{\cdot}61°$.

Elektrische Leitfähigkeit (71).

100 Thle. Wasser lösen bei

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
I (72)	0·320	—	0·400	—	0·570	—	0·900	—	1·31	1·81	2·400	3·200	4·500	5·700	6·900
II (73)	0·244	0 300	0·370	0·453	0·553	0·670	0·805	0·960	1·130	—	—	—	—	—	—
III	0·141	0·175	0·212	0·253	0·305	0·372	0·460	0·570	0·710	—	—	—	—	—	—
IV	0·370	—	0·376	0·411	—	0·843	1·020	1·281	1·450	1·931	2·475	3·160	4·050	—	5·850

Die Reihe III. (73) giebt die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser mit 10·5 % Alkohol an.

Die Reihe IV. (74) zeigt an, wieviel Gramm Weinstein in 100 Cbcm. wässriger Lösung enthalten sind (75).

Nach KISSEL (76) löst sich 1 Thl. Weinstein in 230·1 Thln. Wasser von 10°; in 203·1 Thln. von 15°; in 162·1 Thln. von 22°; 100 Thle. Wasser lösen bei $t° = 0{\cdot}351 + 0{\cdot}00151\,t + 0{\cdot}0355\,t^2$ Thle. Weinstein.

Ueber die Löslichkeit in Salzlösungen und Lösungen verschiedener Säuren s. (77, 79).

1000 Cbcm. einer 6 proc. Alkohollösung enthalten bei 12° 3·14 Grm. Weinstein; in 8 proc. Alkohol 2·781 Grm.; in 9 proc. 2·647 Grm.; in 10 proc. 2·489 Grm.; in 12 proc. 2·253 Grm.; es lösen je 100 Cbcm. Alkohol von 60 % 15·8 Milligrm.; von 70 % 8·3 Milligrm.; von 80 % 3·2 Milligrm.; von 90 % 0·9 Milligrm. Weinstein (78). Eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wandelt den Weinstein z. Thl. in neutrales Kaliumtartrat um; diese Umsetzung wird durch freie Essigsäure verhindert (cf. Bestimmung der Weinsäure).

Neutrales Kaliumtartrat, $K_2 \cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (80), bildet monokline (nach RAMMELSBERG rhombische) Krystalle vom spec. Gew. 1·973 (56); 1·960 (57); $[\alpha]_D = 28·48°$. Molekulardrehungsvermögen $[\alpha]_D \cdot m/100$ bei $15° = 62·28 + 0·2091\,P - 0·001467\,P^2$; bei $20° = 62·42 + 0·2405\,P - 0·002449\,P^2$; bei $25° = 62·97 + 0·2149\,P - 0·00224\,P^2$, wo P die in 100 Grm. Lösung enthaltene Menge wasserfreien Salzes bedeutet (81). Das Salz löst sich in 0·75 Thln. Wasser von 2°; in 0·66 Thln. von 14°; in 0·63 Thln. von 23°; in 0·47 Thln. von 64°. Specifisches Cewicht der Lösungen (66, 82). Lösungswärme (83).

Kaliumammoniumsalz, $K \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6$, bildet monokline Krystalle vom spec. Gew. 1·700, $[\alpha]_D = 31·11°$.

Kaliumlithiumsalz, $K \cdot Li \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$, bildet rhombische Krystalle.

Kaliumnatriumsalz, Seignettesalz (nach seinem Entdecker), Rochellesalz (von La Rochelle, dem Wohnsitze SEIGNETTE's), bildet grosse, rhombische Säulen vom spec. Gew. 1·767 (56); 1·790 (57); das krystallisirte Salz löst sich in 1·7 Thln. Wasser von 6° (84). $[\alpha]_D = 29·67$.

Siedepunkt (66) und specifisches Gewicht der wässrigen Lösung (67).

Molekulardrehungsvermögen (81); Molekularbrechungsvermögen (52).

Das Salz findet u. A. Anwendung zur Herstellung FEHLING'scher Lösung.

Doppelsalz, $(C_4H_4O_6K)_2TeO$ (bei 100°), ist ein amorphes Pulver (69).

Rubidiumsalze, $Rb \cdot C_4H_5O_6$, rhombische Prismen (70), die sich in 84·5 Thln. Wasser von 25° und in 8·5 Thln. siedendem Wasser lösen. Das Salz dient zur Trennung des Cäsiums vom Rubidium.

$Rb \cdot Na \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, stellt rhombische Krystalle dar.

Cäsiumsalz, $Cs \cdot C_4H_5O_6$, rhombisch.

Berylliumsalze, $Be \cdot C_4H_4O_6 + 3H_2O$, mikroskopische Krystalle (85).

$Be \cdot K_2 \cdot C_4H_2O_6 + 3H_2O$, entsteht durch Kochen von Weinsäure mit Beryllerdehydrat.

Magnesiumsalze, $Mg(C_4H_5O_6)_2$, $Mg \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, $[\alpha]_D = 35·86°$; $Mg_2 \cdot C_4H_2O_6 + 8H_2O_6$ (86).

Doppelsalze, $Mg \cdot Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$, monokline Krystalle; $MgK_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$.

Kalksalze, $Ca(C_4H_5O_6)_2$, bildet rhombische Krystalle; 100 Thle. Wasser von 15·6° lösen 0·71 Thle. Salz.

$Ca \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, findet sich in den Weintrauben und Sennesblättern; es stellt ein Krystallpulver oder rhombische Octaëder (87) dar. 1 Thl. löst sich in 350 Thln. kochendem und in 1210 Thln. kaltem Wasser (88); 1 Thl. wasserhaltiges Salz wird von 352 Thln. siedendem und von 6265 Thln. Wasser von 15° aufgenommen (89); 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2800 Thln. kaltem Wasser (90); es ist leicht löslich in kalter Alkalilauge und fällt daraus beim Kochen nieder; ebenso wird es von weinsauren Alkalien und Ammoniaksalzen aufgenommen (91). Mit äpfelsaurem Kalk giebt es die in Nadeln krystallisirende Verbindung $Ca \cdot C_4H_4O_6 + Ca \cdot C_4H_4O_5 + 6H_2O$, von welcher sich bei 17° 1·25 Thle. in 100 Thln. Wasser lösen.

Strontiumsalze, $Sr \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, kleine, rhombische Tafeln; krystallisirt mit $3H_2O$ monoklin. — $Sr(NH_4)_2 \cdot (C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$, rhombische Krystalle. — $Sr \cdot Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. — $Sr \cdot K_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$, fällt anfangs amorph und löst sich in 83 Thln. Wasser; wird dann bald krystallinisch und gebraucht dann 1300 Thle. Wasser zur Lösung.

$Ba \cdot Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$; — $BaK_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$; — $Ba \cdot C_4H_4O_6 \cdot TeO$ (bei 100°), amorpher Niederschlag.

Zinksalze, $Zn \cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$, entsteht aus Zink (93) oder aus Zinkacetat (94) und Weinsäure als Krystallmehl. — $Zn_2 \cdot C_4H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (93), unlösliches Pulver.

Borverbindungen, $Na(BO)C_4H_4O_6$; — $Na_2(BO)C_4H_3O_6$; — $Na_2(BO)_2 \cdot C_4H_2O_6$ (95). — $K(BO) \cdot C_4H_4O_6$; — $K_2(BO)C_4H_3O_6$ (bei 120°) (95). — $K_2(BO)_2 \cdot C_4H_2O_6$; — $K_2(BO) \cdot C_4H_3O_6 + Na(BO) \cdot C_4H_4O_6$. — $Ba(BO) \cdot C_4H_3O_6$ (bei 100°); — $Ba(BO)_2 \cdot C_4H_2O_6$ (95).

Lanthantartrat, $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$ (?) (96).

Samariumtartrat, $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$.

Thalliumtartrate, $TlC_4H_5O_6$ und $Tl_2 \cdot C_4H_4O_6$.

Ceriumtartrat, $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (?).

Zinntartrat, $Sn(C_4H_4O_6)$.

Bleitartrate, $Pb \cdot C_4H_4O_6$; $Pb_2 \cdot C_4H_2O_6 + H_2O$ (97); $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$.

Thoriumverbindungen, $(OH)_4Th_3(C_4H_4O_6)_4 + 5H_2O$ (98); $Th_2K_2(C_4H_4O_6)_3$.

Arsenverbindungen $(NH_4)(AsO)C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, aus Ammoniumtartrat und Arsentrioxyd (99), bildet rhombische Krystalle. — $2[Sr(AsO)_2(C_4H_4O_6)_2] + NH_4NO_3 + 12H_2O$, grosse, rhombische Krystalle (100). — $K(AsO_2) \cdot C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (101).

Antimonverbindungen (102), $Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4H_2O$, Nadeln (103); leicht löslich in Wasser, aus dieser Lösung fällt durch Alkohol $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$. — $(SbO)_2 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$, wird durch Fällen der Lösung von Antimonoxyd und Weinsäure mit Alkohol als körniger Niederschlag erhalten, der bei 190° in $Sb(SbO) \cdot C_4H_2O_6$ übergeht. — $Sb(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$, entsteht beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure in zerfliesslichen, rhombischen Krystallen; $C_4H_5O_6 \cdot SbO$ (bei 100°), bildet Blättchen (102). — $NH_4 \cdot (SbO) \cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ und $2\frac{1}{2}H_2O$ (104); — $Na(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$; — $3Na_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2Sb(OH)_3 + 3H_2O$ (103).

Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*, $K(SbO)C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, $KOSb(C_4H_4O_6) + \frac{1}{2}H_2O$, $O \begin{cases} Sb \cdot C_4H_4O_6K \\ >O \\ Sb \cdot C_4H_4O_6K \end{cases} + H_2O$ (103), wird durch Digestion von 4 Thln. arsenfreiem Antimonoxyd mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Thln. Wasser dargestellt. — Er bildet rhombische Octaëder, die bei 100° das Krystallwasser verlieren (105) und bei 200 bis 220° in das Salz $K \cdot SbC_4H_2O_6$, übergehen. Das specifische Gewicht des Brechweinsteins ist 2·607 (56), 2·588 (57). Er löst sich in 19 Thln. Wasser von 8·7°; in 12·6 Thln. von 21°; in 8·2 Thln. von 31°; in 5·5 Thln. von 50°; in 3·2 Thln. von 75° (107); von Weingeist wird er nicht aufgenommen.

Der Brechweinstein findet als Arzneimittel, sowie in der Färberei als Beize Anwendung.

Weitere Antimontartrate, $K(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (106); — $K(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + 3K \cdot C_4H_5O_6$. — $2K(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + NaNO_3$ (108). — $Rb(SbO) \cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ ist isomorph mit Brechweinstein (109). — $Be_2Sb_2(C_4H_2O_6)_3$. — $4Ca(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Ca(NO_3)_2 + 24H_2O$. — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ (110). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Sr(NO_3)_2 + 12H_2O$ krystallisirt hexagonal. — $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Cd(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (111). — $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$. —

$Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (98). —

$Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (112). — $BiK \cdot C_4H_2O_6$ (bei 100°) giebt beim Fällen mit Wasser ein basisches Salz, $BiK \cdot C_4H_2O_6 + Bi(BiO)C_4H_2O_6$ (113).

Chromverbindungen, $(OH)Cr(C_4H_4O_6)$, $C_4H_5(CrO)O_6$ (bei 130°) (94), bildet violette Flocken, die beim Stehen über Schwefelsäure dunkelblau werden; geht bei 220° in $C_4H_3CrO_6$ über. — $K(CrO)C_4H_4O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (114).

Uranverbindungen, $UrO(C_4H_4O_6)$ (?) (115). — $(UrO_2)\cdot C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (116). — $K_2(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) (113). — $(SbO)_2(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$. —

Manganverbindungen, $MnK_2(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$; — $(MnO)\cdot K\cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Eisensalze, $Fe\cdot C_4H_4O_6$ (117). — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$. — $(FeO)_2(NH_4)_2(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$ (?); — $(FeO)\cdot KC_4H_4O_6$ (bei 100°) (118, 119).

Kobaltverbindung, $5NH_3\cdot COCl(C_4H_5O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (120).

Nickelkaliumtartrat, $NiK_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (121).

Kupfersalze, $Cu\cdot C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (122), löst sich in Ammoniak; aus dieser Lösung scheidet sich die amorphe Verbindung $Cu\cdot C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab, die bei 110° in $Cu\cdot C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und bei 150° in $Cu\cdot C_4H_4O_6$ übergeht (123). — $Cu_2\cdot C_4H_2O_6 + Cu\cdot Na_2\cdot C_4H_2O_6 + 7H_2O$.

Silbertartrate, $Ag\cdot C_4H_5O_6 + H_2O$ (124), bildet grosse, monokline Tafeln. — $Ag(SbO)\cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ (62) bildet diamantglänzende, trimetrische Krystalle.

Ester der Weinsäure (125).

Monomethylester, Methylweinsäure, $C_5H_8O_6$, $C_4H_5O_6\cdot CH_3$, entsteht beim Kochen der Weinsäure mit Methylalkohol (126); bildet Säulen (71).

Salze. Kaliumsalz, $K\cdot CH_3\cdot C_4H_4O_6$ (62).

Bariumsalz, $Ba(CH_3\cdot C_4H_4O_6)_2 + H_2O$ (126).

Dimethylester, $C_6H_{10}O_6$, $C_4H_4O_6(CH_3)_2$, wird erhalten, wenn man ein stark gekühltes Gemisch von Weinsäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff sättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockene Luft leitet und den Rückstand unter stark vermindertem Druck auf 150° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in derselben Weise mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff behandelt und dann im Vacuum fractionirt (127). — Der Ester erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch. Schmp. 48°; Siedep. 280° oder 163° unter 23 Millim. bezw. 158·5° unter 12 Millim. Druck (127). Er ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar ist $[\alpha]_D = +2\cdot142$ bei 20° (im flüssigen Zustande); $= +5\cdot996$ bei 100°; die Molekularverbrennungswärme ist = 619·5 Cal. (128). Das specifische Gewicht des flüssigen Esters ist = 1·3403 bei 15°; 1·3284 bei 20°; 1·2500 bei 100° (129).

Monoäthylester, Aethylweinsäure, $C_6H_{10}O_6$, $C_4H_5O_6C_2H_5$, erhält man, wenn man Weinsäure in der gleichen Menge siedenden absoluten Alkohols löst, bei 60 bis 70° auf $\frac{2}{3}$ verdunsten lässt, mit Wasser verdünnt, und zur Krystallisation hinstellt. — Er bildet schiefe, rhombische, sehr zerfliessliche Säulen vom Schmp. 90°.

Salze: Natriumsalz, $C_6H_9O_6\cdot Na$, ist ein Krystallpulver.

Kaliumsalz, $C_6H_9O_6K$, krystallisirt in rhombischen Säulen.

Calciumsalz, $Ca(C_6H_9O_6)_2 + 5H_2O$.

Bariumsalz, $Ba(C_6H_9O_6)_2 + 2H_2O$, bildet rhombische Säulen. Unlöslich in absolutem Alkohol.

Bleisalz, $Pb(C_6H_9O_6)_2$, stellt in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen dar.

Silbersalz, $Ag\cdot C_6H_9O_6$.

Diäthylester, $C_8H_{14}O_6$, $C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 280°, bezw. 232 bis 233° (corr.) unter 197 Millim. (124) oder 162° unter 19 Millim. (127) oder von 157° unter 11 Millim. Druck (127, 130); ihr spec.

Gew. ist gefunden worden = 1·2097 bei 14° (127); = 1·1989 bei 20° (130); = 1·2059 bei 20° (129); = 1·2097 bei 25° (124); = 1·1279 bei 100° (129).

Der Ester dreht rechts und zwar ist $[\alpha]_D = +7·659°$ bei 20°; $= +13·291°$ bei 100°. Natriumamalgam führt den Ester in absolutem Alkohol in das Natriumsalz der Aethylweinsäure (s. o.) über (131). Zinkäthyl bildet unter heftiger Reaction das amorphe Salz $ZnO·C_2H_2(CO_2·C_2H_5)_2$ (132).

Salze: Natriumsalz, $Na·C_8H_{13}O_6$, wird durch Einwirkung von Natrium (in Benzol) oder Natriumäthylat auf den Ester als zerfliessliches Pulver erhalten (133), das an der Luft in Alkohol und das Natriumsalz des Monoäthylesters zerfällt und von Brom unter Rückbildung des Esters zerlegt wird; es wird sehr leicht von absolutem Alkohol aufgenommen, auch von Benzol gelöst; diese letztere Lösung giebt auf Zusatz von Jod in Benzollösung Jodoform.

Das Dinatriumsalz, $Na_2·C_8H_{12}O_6$, ist schwierig — nur in einer Wasserstoffatmosphäre — zu erhalten und sehr zerfliesslich.

Dinormalpropylester, $C_{10}H_{18}O_6$, $C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$, ist dünnflüssiger, als der vorige Ester; siedet bei 303° bezw. bei 181° unter 23 Millim. Druck; sein spec. Gew. ist = 1·1392 bei 17° (127); = 1·1344 bei 20°; = 1·0590 bei 100° (129). Er ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +12·09°$ (127); $= +12·442°$ bei 20°; $= +17·11$ bei 100° (129).

Diisopropylester, $C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$, ist eine bei 275° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·1300 bei 20°; 1·0537 bei 100°. $[\alpha]_D = +14·886°$ bei 20°; $= +18·821°$ bei 100° (129).

Diisobutylester, $C_{12}H_{22}O_6$, $C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$, schmilzt bei 68° und siedet bei 323—325° bezw. bei 197° unter 23 Millim. Druck (134); das spec. Gew. ist = 1·0145 bei 100°. $[\alpha]_D = +19·874°$ bei 100° (129).

Monoisoamylester, Isoamylweinsäure, $C_9H_{16}O_6$, $C_4H_5O_6·C_5H_{11}$ (135), bildet Warzen, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Salze: Kaliumsalz, $K·C_5H_{11}·C_4H_4O_6 + H_2O$.

Calciumsalz, $Ca(C_9H_{15}O_6)_2$ (bei 100°).

Bariumsalz, $Ba(C_9H_{15}O_6)_2 + 2H_2O$.

Bleisalz: $Pb(C_9H_{15}O_6)_2$.

Silbersalz, $Ag·C_9H_{15}O_6$.

Glycerinweinsäure, $C_7H_{12}O_8$, $C_3H_5(OH)_2·C_4H_5O_6$, aus Glycerin und Weinsäure bei 100°, verhält sich wie eine einbasische Säure.

Glycerindiweinsäure, $C_{11}H_{16}O_{13}$, $C_3H_5(OH)·(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$, entsteht bei längerem Erhitzen von gleichen Theilen Glycerin, Weinsäure und Wasser auf 100°; es verhält sich wie eine zweibasische Säure.

Epiglycerindiweinsäure, $C_{11}H_{14}O_{12}$, $C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_3$, wird aus Glycerin und Weinsäure bei 140° gewonnen, sie ist einbasisch.

Glycerintriweinsäure, $C_{15}H_{22}O_{19}$, $C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit 20 Thln. Weinsäure auf 140°; sie ist vierbasisch.

Erythritweinsäure, $C_{12}H_{18}O_{14}$, $C_4H_6·(OH)O_2·(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$, wird aus Erythrit und Weinsäure bei 100° erzeugt (136).

Kalksalz, $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure, $C_{22}H_{32}O_7$.

Kalksalz, $Ca_2(C_{22}H_{26}O_7) + 2H_2O$ (bei 100°).

Pinitweinsäure, $C_{30}H_{36}O_{35}$, aus Pinit und Weinsäure bei 110 bis 120°.

Kalksalz, $Ca_3(C_{30}H_{30}O_{35})$ (bei 110°).

Mannitweinsäure, $C_{30}H_{36}O_{35}$, entsteht bei fünfstündigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure auf 100 bis 120°. Sie zerfällt beim Kochen

mit Wasser allmählich in die Componenten; ihre Salze werden durch Aetzkalk verseift unter Spaltung in Weinsäure und Mannit oder Mannitan (137).

Salze. Calciumsalz, $Ca_3(C_{30}H_{30}O_{35}) + 6H_2O$, ist ein in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver.

Magnesiumsalz, $Mg_3(C_{30}H_{30}O_{35}) + 4MgO + 30H_2O$.

Dulcitweinsäure, $C_{14}H_{20}O_{15}$.

Calciumsalz, $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4H_2O$ (bei 110°).

Disalpetersäureester, Nitroweinsäure, $C_4H_4N_2O_{10}$,

$$C_2H_2(ONO_2)_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

entsteht durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure.

Darstellung: Fein gepulverte Weinsäure wird in $4\frac{1}{2}$ Thln. rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum Vitriolöl versetzt. Der sich ausscheidende, gelatinöse Niederschlag wird auf Thontellern getrocknet, durch Auflösen in lauem Wasser und schnelle Krystallisation bei 0° gereinigt und aus Aether umkrystallisirt (138).

Die Nitroweinsäure bildet seideartige Krystalle; sie ist sehr unbeständig; in wässriger Lösung zersetzt sie sich schon wenige Grade über 0° unter Entbindung von Stickoxyd und Kohlendioxyd in Oxalsäure und Tartronsäure. In Alkohol ist sie beständiger, beim Kochen dieser Lösung entsteht Tartronsäure. Rohes Aethylnitrit erzeugt mit ihrer ätherischen Lösung Dioxyweinsäure; Schwefelammonium führt zu Weinsäure; Natriumbisulfit zu Glyoxal; Acetaldehyd und Ammoniak zu Methylglyoxalindicarbonsäure, $C_6H_6N_2O_4$.

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_4H_3N_2O_{10}$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$.

Der Diäthylester, $C_4H_2(NO_2)_2O_6(C_2H_5)_2$, entsteht aus Weinsäurediäthylester, wie die Nitroweinsäure aus Weinsäure. — Er bildet Nadeln und Prismen vom Schmp. 45 bis 46°, hat (flüssig) das spec. Gew. 1·2778 bei 15° und wird von Alkalien in die Componenten zerlegt (139).

Acetylweinsäure, $C_6H_8O_7$, $C_2H_2(OH)(OC_2H_3O)(COOH)_2$.

Der Diäthylester, $C_2H_2(OH)(OC_2H_3O)(COOC_2H_5)_2$, entsteht beim Behandeln von Weinsäurediäthylester mit 1 Mol. Acetylchlorid, als ein nicht ohne Zersetzung destillirendes Oel, das in Wasser etwas löslich und specifisch schwerer als Wasser ist (140).

Diacetylweinsäure, $C_8H_{10}O_8$, $C_2H_2(OC_2H_3O)_2(COOH)_2$, wird beim Auflösen ihres Anhydrides in Wasser gebildet (140, 141). — Sie stellt ein zerfliessliches Gummi dar, das in der Kälte mit $3H_2O$ krystallisiren kann und dann bei 58° schmilzt (141). Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien tritt Zerlegung in Weinsäure und Essigsäure ein. Die Säure — und ihre Salze — drehen links und zwar ist für die Lösung von 17·95 Grm. Säure in 100 Cbcm. Wasser bei 22° $[\alpha]_D = -23·04°$ und für die Lösung von 3·76 Grm. Säure in 100 Cbcm. Wasser bei 22° $[\alpha]_D = -19·32°$ (129).

Salze. Kaliumsalz, $K \cdot C_8H_9O_8$ (bei 100°).

Calciumsalz, $Ca \cdot C_8H_8O_8$ (bei 100°).

Bariumsalz, $Ba \cdot C_8H_8O_8$, (bei 100°) bildet zerfliessliche Nadeln.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_8H_8O_8$ (bei 100°).

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_8H_8O_8$.

Diacetylweinsäure-Anhydrid, $C_8H_8O_7$, $\begin{matrix}C_2H_3O \cdot O \cdot CH \cdot CO\\C_2H_3O \cdot O \cdot CH \cdot CO\end{matrix}>O$, entsteht bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit 3 Thln. Acetylchlorid (140). — Es bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 135°; 126 bis 127° (140); 125 bis 129°

(127), die nicht unzersetzt destillirbar sind. Es zieht an der Luft Wasser an und geht in Diacetylweinsäure über; Alkohol und Aether lösen leicht, weniger Benzol. Es dreht die Ebene des polarisirten Strahles nach rechts und zwar ist für die Lösung von 2 Grm. in 100 Cbcm. Benzol $[\alpha]_D = + 58·69°$ und für die Lösung von 1 Grm. in 100 Cbcm. $[\alpha]_D = + 63·08°$ (129).

Diacetylweinsäuredimethylester, $C_{10}H_{14}O_8$, $(C_2H_3O_2)_2·C_2H_2(COOCH_3)_2$, bildet rhomboidale Prismen vom Schmp. 103° (134). Es ist linksdrehend und zwar ist für die Lösung von 3·566 Grm. in 100 Cbcm. Alkohol vom spec. Gew. 0·826 bei 18° $[\alpha]_D = - 14·23°$ (129).

Diacetylweinsäurediäthylester, $C_{12}H_{18}O_8$, $(C_2H_3O_2)_2C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, aus Weinsäurediäthylester und 2 Mol. Acetylchlorid, bildet trikline Prismen vom Schmp. 67° (142); Siedep. 291 bis 292° (134) bezw. 229 bis 230° unter 100 Millim. Druck (124). Der Ester ist rechtsdrehend und zwar ist für die Lösung von 23·64 Grm. in 100 Cbcm. Alkohol vom spec. Gew. 0·826 bei 17° $\alpha]_D = + 1,02°$ (129). Leicht löslich in kochendem Alkohol und in Aether, wenig in Wasser; er ist ziemlich beständig, wird durch kochende Kalilauge erst in mehreren Stunden völlig gespalten. Phenylhydrazin erzeugt Acetylphenylhydrazin (143).

Diacetylweinsäuredipropylester, $C_{14}H_{22}O_8$, $(C_2H_3O_2)_2C_2H_2(COOC_3H_7)_2$, stellt bei 31° schmelzende Krystalle dar; Siedep 313° (134). Rechtsdrehend; für die Lösung von 7·855 Grm. in 100 Cbcm. Alkohol (wie oben) ist bei 14° $[\alpha]_D = + 7·04°$ (129).

Diacetylweinsäurediisobutylester, $C_{16}H_{26}O_8$, $(C_2H_3O_2)_2C_2H_2·(COOC_4H_9)_2$, siedet bei 322 bis 326° (134); rechtsdrehend; für die Lösung von 13·56 Grm. in 100 Cbcm. Alkohol (s. o.) ist bei 14° $[\alpha]_D = + 10·51°$ (129).

Succinylweinsäuretetäthylester, $C_{20}H_{30}O_{14}$, $C_4H_4O_2[O·C_2H_2(OH)(COOC_2H_5)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Weinsäurediäthylester auf 2 Mol. Succinylchlorid als nicht flüchtiges, in Alkokol und Aether sehr leicht lösliches Oel (140).

Weinsäure-Anhydride: Ditartrylsäure, Diweinsäure, Tartralsäure, $C_8H_{10}O_{11}$, entsteht beim Erhitzen von Weinsäure auf 140 bis 150° (144, 145), sowie bei eintägigem Erhitzen von Metaweinsäure (s. u.) mit Tartrelsäure (s. u.) (145) auf 160 bis 170°. — Sie ist amorph, zerfliesst an der Luft, löst sich in Alkohol, nicht in Aether und geht mit Wasser in Weinsäure über.

Salze. Dieselben werden durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Tartrelsäure dargestellt. Die Alkalisalze sind ölig. die anderen amorph, meist harzig; sie gehen bei 150 bis 160° in saure metaweinsaure Salze, beim Erhitzen mit Wasser in Bitartrate über.

Calciumsalz, $Ca·C_8H_8O_{11}$.

Bariumsalz, $Ba·C_8H_8O_{11}$; schwer löslich.

Bleisalz, $Pb·C_8H_8O_{11}$; unlöslich.

Kupfersalz, $Cu·C_8H_8O_{11}$.

Silbersalz, $Ag_2·C_8H_8O_{11}$.

Diäthylester, $C_{12}H_{18}O_{11}$, $C_8H_8O_{11}(C_2H_5)_2$, aus Weinsäurediäthylester und Tartrelsäure, ist fettähnlich. Die wässrige Lösung geht allmählich in Weinsäuremonoäthylester über.

Tartrelsäure, $C_4H_4O_5$, wird durch rasches Erhitzen von Weinsäure über freiem Feuer auf 180° dargestellt. — Sie bildet zerfliessliche Krystalle; löst sich in Alkohol. Geht durch Kochen mit Wasser und durch Alkalien in Ditartrylsäure über. Einbasische Säure (144, 145).

Die Salze werden wie die der Ditartrylsäure dargestellt; die löslichen gehen beim Lösen in Wasser sogleich in Ditartrylsäuresalze über, die unlöslichen werden durch Wasser in Metaweinsäuresalze übergeführt.

Calciumsalz, $Ca(C_4H_3O_5)_2$; unlöslich.

Bariumsalz, $Ba(C_4H_3O_5)_2$; unlöslich.

Bleisalz, $Pb(C_4H_3O_5)_2$.

Kupfersalz, $Cu(C_4H_3O_5)_2$; unlöslich.

Unlösliches Weinsäure-Anhydrid, $C_4H_4O_5$, erhält man durch Erhitzen von Weinsäure auf 180°, bis sie unschmelzbar wird; oder man erhitzt sie in Portionen von 15 bis 20 Grm. auf freiem Feuer, bis sie nach 4 bis 5 Min. aufgebläht erscheint und darauf noch einige Augenblicke auf 150° (144). — Es stellt ein unlösliches Pulver dar, welches beim Kochen mit Wasser nach einander in Tartrelsäure, Ditartrylsäure und Weinsäure übergeht (146).

Metaweinsäure, $C_4H_6O_6$, entsteht beim Schmelzen von Weinsäure (147). — Sie ist ein leicht in Wasser lösliches Glas; zerfliesst an der Luft. Giebt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung Weinsäure. Ebenso gehen ihre Salze beim Kochen mit Wasser in Tartrate über.

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_4H_5O_6$; fällt Kalksalze nicht.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, ist körnig krystallinisch.

Tartraminsäure, $C_4H_7NO_5$, $C_2H_2(OH)_2<^{CONH_2}_{COOH}$, entsteht als Ammoniumsalz beim Verdunsten von Weinsäurediäthylester mit wässrigem Ammoniak (148). — Sie ist ein Syrup.

Salze: Ammoniumsalz; harte Krusten.

Calciumsalz, $Ca(C_4H_6NO_5)_2 + 6H_2O$, bildet grosse, tetraëdrische Krystalle, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

Bariumsalz, $Ba(C_4H_6NO_5)_2 + 8H_2O$.

Bleisalz, $Pb_3(C_4H_4NO_5)_2$.

Aethylester, $C_4H_6NO_5(C_2H_5)$, trimetrische Krystalle (149).

Weinsäureamid, $C_4H_8N_2O_4$, $C_2H_2(OH)_2<^{CONH_2}_{CONH_2}$, entsteht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Weinsäurediäthylester mit gasförmigem Ammoniak (148, 149). — Es bildet rhombische Krystalle; verbindet sich nicht mit Säuren. Mit dem Amid der aktiven Aepfelsäure bildet es eine gut krystallisirende Verbindung (150).

Tartranilid, $C_{16}H_{16}N_2O_4$. $C_4H_4O_4(NHC_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von Weinsäure mit Anilin auf 140 bis 150° (195).

Darstellung (196): Wird 1 Thl. Weinsäure in 5 Thle. siedendes Anilin allmählich eingetragen, so bildet sich zuerst eine weisse Masse — saures, weinsaures Anilin. — Dann wird das überschüssige Anilin abdestillirt, bis die ganze Masse plötzlich erstarrt. Die Reactionsmasse, welche aus glänzenden, etwas gelb gefärbten Schuppen besteht, wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann mehrmals mit siedendem Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen.

Das Anilid bildet weisse, permutterglänzende Nadeln, die etwas oberhalb 250° unter Zersetzung schmelzen; es ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Bei der Destillation entstehen Indol und Dianilidosuccinanilid (196).

Diacetylderivat, $\begin{matrix} CH_3CO \cdot O \cdot CHCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3CO \cdot O \cdot CH \cdot CONHC_6H_5 \end{matrix}$, entsteht beim Kochen des Anilids mit Essigsäure-Anhydrid unter Rückfluss. — Nadeln vom Schmelzpunkt 227° (196).

Triacetylderivat, $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CON\begin{smallmatrix}COCH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot OCH\cdot CONHC_6H_5 \end{matrix}$, wird bei zweistündigem Erhitzen von Tartranilid mit Essigsäure-Anhydrid auf 150° erhalten. — Feine Nadeln vom Schmp. 216°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in Wasser.

Tetracetylderivat, $\begin{matrix} CH_3CO\cdot O\cdot CH\cdot CO\cdot N\begin{smallmatrix}COCH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_3CO\cdot O\cdot CH\cdot CON\begin{smallmatrix}COCH_3\\C_6H_5\end{smallmatrix} \end{matrix} + 2C_2H_6O$, wird bei zweistündigem Erhitzen von Tartranilid mit Acetylchlorid auf 140° gebildet. — Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 137°; leichter löslich als die vorigen Acetylverbindungen (196).

Tartranil, $C_{10}H_9NO_4$, $C_4H_4O_4\cdot N\cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von Weinsäure mit Anilin auf 140 bis 150° und wird dem Reactionsprodukt durch kochendes Wasser entzogen. — Es ist ein Krystallpulver oder bildet Blättchen, die unter Zersetzung bei 290° schmelzen (195). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tartranilsäure, $C_{10}H_{11}NO_5$, $NH\cdot C_6H_5\cdot C_4H_4O_4\cdot OH$, wird durch 14 stündiges Kochen von Tartranil mit Ammoniak dargestellt. Sie bildet Blättchen, die unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol.

Salze: Silbersalz, $Ag\cdot C_{10}H_{10}NO_5$.

Bariumsalz, $Ba(C_{10}H_{10}NO_5)_2$.

o-Ditoluid, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, $\begin{matrix} CH_3C_6H_4NH\cdot COCHOH \\ | \\ CH_3C_6H_4NH\cdot CO\cdot CHOH \end{matrix}$, wird durch Erhitzen von saurem, weinsaurem o-Toluidin (Schmp. 151 bis 152°) mit o-Toluidin im Oelbade auf 160° dargestellt. — Weisse Blättchen (aus Alkohol von 70%) vom Schmp. 182 bis 183°. Fast unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalilaugen, durch welche es auch beim Kochen nicht verändert wird; fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Aceton, Xylol, Eisessig und Alkohol. Bei der Destillation entstehen Kohlendioxyd, Wasser, o-Toluidin, Toluindol und ein bei 247° schmelzender Körper (196). Durch Essigsäure und Anhydrid entsteht bei 135 bis 140°

Das Diacetylderivat, $\begin{matrix} C_7H_7NH\cdot CO\cdot CH - CH\cdot CONHC_7H_7 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3CO\ O \qquad OCOCH_3 \end{matrix}$ (197), vom Schmp. 221—222°.

p-Ditoluid, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, entsteht aus Weinsäure und p-Toluidin. — Weisse, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (197), die unter Zersetzung bei 264° schmelzen.

Diacetylverbindung, $C_{18}H_{18}N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Schmp. 202°.

Weinsäurediphenylhydrazid, $C_{16}H_{18}N_4O_4$, $(C_6H_5\cdot N_2N_2CO)_2(CHOH)_2$, wird aus Weinsäure und Phenylhydrazin bei 120 bis 140° erhalten (198). — Es bildet glänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 226°. Geht durch Erhitzen mit Phosgen auf 130° in die Verbindung

$C_{18}H_{14}N_4O_6$,
$$\begin{matrix} C_6H_5-N & \text{———} & N & & N & \text{———} & N\cdot C_6H_5 \\ OC & & C\cdot(CHOH)_2\cdot C & & & & CO \\ & O & & & & O & \end{matrix}$$

über (199).

Die Weinsäure verbindet sich beim Erhitzen mit m-Amidobenzoësäure auf 150 bis 160° zu Tartrylbenzamsäure, Tartranbenzamsäure, Tartryldibenzamsäure und Tartrandibenzamsäure. Die beiden ersteren werden durch Wasser extrahirt; beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt dann Tartrylbenzamsäure zuerst aus (200).

Tartrylbenzamsäure, $C_{11}H_{11}NO_7$, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4COOH$, bidet Krusten (aus Alkohol) oder fettglänzende Schuppen. Beim Erhitzen mit m-Amidobenzoësäure entsteht Tartryldibenzamsäure. Sie geht beim Erhitzen auf 170° in

Tartranbenzamsäure, $C_{11}H_9NO_6$, $\begin{matrix} & CO \\ COOH \cdot CH(OH)CH & \end{matrix} \Big> N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$,

über. — Dieselbe bildet Krusten oder blumenkohlartige Aggregate; sie geht beim Kochen mit Wasser allmählich in Tartrylbenzamsäure über. Beim Erhitzen auf 200° spaltet sie Wasser ab und geht in Benzamtartridsäure über.

Salze: Bariumsalz, $Ba \cdot C_{11}H_7NO_6$ (bei 140°), ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_{11}H_7NO_6$ (bei 150°), ist ein grüner, pulvriger Niederschlag.

Tartranilbenzamsäure,

$C_{17}H_{14}N_2O_5$, $\begin{matrix} & CO \\ NH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH & \end{matrix} \Big> N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$,

wird durch Erwärmen von Tartranbenzamsäure mit Anilin gewonnen. — Sie bildet seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 245 bis 246° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich kaum in Wasser, wohl aber in Alkalien. Mit Acetanhydrid liefert sie eine Acetylverbindung vom Schmp. 197 bis 200°.

Benzamtartridsäure, $C_{11}H_7NO_5$, $\begin{matrix} O & CO \\ CO \cdot CHCH & \end{matrix} \Big> N \cdot C_6H_4CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Tartrylbenzamsäure oder Tartranbenzamsäure auf 200 bis 210°. Sie stellt ein in Alkalien lösliches Pulver dar.

Kupfersalz, $Cu \cdot OH \cdot C_{11}H_6NO_5$, ist ein grüner Niederschlag.

Tartryldibenzamsäure, $C_{18}H_{16}N_2O_8$, $[-CH(OH) \cdot CONH \cdot C_6H_4COOH]_2$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Weinsäure mit 1 Mol m-Amidobenzoësäure (s. o.); den in Wasser nicht löslichen Rückstand kocht man mit Weingeist aus, wobei sich Tartryldibenzamsäure löst, während Tartrandibenzamsäure ungelöst bleibt. — Die Säure ist ein in Natronlauge lösliches Krystallpulver.

Kupfersalz, $C_{18}H_{14}N_2O_8(CuOH)_2$; blaue Krystallflocken.

Tartrandibenzamsäure,

$C_{18}H_{14}N_2O_7$, $\begin{matrix} & CO \\ COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH & \end{matrix} \Big> N \cdot C_6H_4CO_2H$,

entsteht aus Tartryldibenzamsäure bei 200°. — Pulver.

Kupfersalz, $Cu_2(C_{18}H_{11}N_2O_7)_2$ (bei 190°); blaugrüner Niederschlag.

Tartryldibenzamamidsäure, $C_{18}H_{17}N_3O_7$, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CONH \cdot C_6H_4CO_2H$, entsteht durch Erhitzen von 3 Thln. Tartrylbenzamsäure mit 2 Thln. wasserfreiem m-Amidobenzamid auf 140° (200); das Produkt wird mit Ammoniak behandelt und mit Salzsäure gefällt. — In Alkalien leicht lösliches Pulver, das von Wasser nicht, von siedendem Alkohol wenig gelöst wird.

Tartrandibenzamimid, $C_{18}H_{13}N_3O_5$, $\begin{matrix} OH \cdot CH \cdot CO \cdot NHC_6H_4CO \\ CH \\ CO \end{matrix} \Big> N \cdot C_6H_4CO \Big> NH$,

entsteht aus Tartryldibenzamamidsäure beim Erhitzen auf 150 bis 160°. — Es bildet Schuppen (aus Eisessig), die in verdünntem Ammoniak und in Alkohol unlöslich sind.

Dimethylweinsäure, $C_6H_{10}O_6$, $\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH)\cdot COOH \\ CH_3\cdot C(OH)COOH \end{matrix}$, entsteht, neben Milchsäure, bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure (151).

Darstellung: Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granulirtes Zink, nach 24 Stunden auf frisches Zink gegossen und letzteres wiederholt, so lange sich noch Salze abscheiden. Letztere werden mit Wasser behandelt und dadurch das lösliche, milchsaure Zink entfernt.

Die Säure stellt einen Syrup dar.

Salze: Monokaliumsalz, $K\cdot C_6H_9O_6$, bildet kleine, sechsseitige Tafeln oder Krusten, die in kaltem Wasser sehr schwar löslich sind.

Dikaliumsalz, $K_2\cdot C_6H_8O_6$, bildet lange Nadeln.

Bariumsalz, $Ba\cdot C_6H_8O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$, schwer lösliche, prismatische Nadeln.

Calciumsalz: fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag. (Charakteristisch!).

Dioxyweinsäure, Carboxytartronsäure, $C_4H_6O_8$, $\begin{matrix} (OH)C(OH)\cdot COOH \\ | \\ (OH)\cdot C(OH)\cdot COOH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf eine ätherische Lösung von Nitroweinsäure (s. o.); ferner beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in kalte ätherische Lösungen von Protokatechusäure (152) oder Brenzkatechin (153).

Darstellung (154): Nitroweinsäure wird in gleich viel Aether gelöst, etwas rohes Aethylnitrit (HNO_2 in Alkohol) hinzugefügt, einige Tage stehen gelassen, mit Wasser ausgeschüttelt, und die wässrige Lösung mit Soda gefällt; die abgegossene ätherische Lösung wird nach einigen Tagen wieder mit Wasser ausgeschüttelt, dann wird wieder mit Soda gefällt u. s. f.

Die Säure wird aus dem Natriumsalz erhalten; zu dem Zwecke übergiesst man dasselbe mit absolutem Aether und leitet Chlorwasserstoff (bei Vermeidung von Ueberschuss) ein (155). Sie bildet eine in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse, welche bei 98° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist sehr beständig. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure entstehen Traubensäure, inaktive Weinsäure und kleine Mengen Tartronsäure. Mit Hydroxylamin entsteht Diisonitrosobernsteinsäure. Mit Natriumbisulfit zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und Glyoxal.

Das Natriumsalz wird durch concentrirte Salzsäure unter Entbindung von Kohlendioxyd zerlegt; ebenso zersetzt es sich beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 100° in Kohlendioxyd und Natriumtartronat. Erwärmt man es mit Harnstoff und Salzsäure, so entsteht Hydantoïn; mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt, liefert es Dioxybernsteinsäureester.

Salze. Natriumsalz, $Na_2\cdot C_4H_4O_8 + 2H_2O$, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver.

Bariumsalz, $Ba_3(C_4H_3O_8)_2 + H_2O$, ist voluminös, undeutlich krystallinisch.

Aethylester, entsteht durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf dixoyweinsaures Natrium und absoluten Alkohol in der Kälte. — Dickliches Oel, das auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt siedet. Wurde nicht rein erhalten (190).

Diphenylizin-Dioxyweinsäureäthylester, $C_{20}H_{22}N_4O_4$, das Hydrazon des Dioxyweinsäureesters, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den rohen Ester in alkoholischer oder ätherischer Lösung. Er bildet grosse, canariengelbe Krystalle vom Schmp. 120 bis 121° (191).

Dicarbamid des Dioxyweinsäureesters, $C_{10}H_{14}N_4O_6$, entsteht durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung des rohen Esters mit Harnstoff auf dem Wasserbade und Auskochen des Rückstandes mit Wasser. — Breite, bei 245° sich zersetzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man das Natriumsalz, $C_6H_4N_4O_6Na_2$ (191).

Secundäres anti-Dioxyweinsäuredioxim, Diisonitrosobernsteinsäure, αα-Dioximidobernsteinsäure,

$$C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O, \quad \begin{matrix} COOH\cdot \ddot{C}\cdot \ddot{C}\cdot COOH \\ HO\cdot N\ N\cdot OH \end{matrix} + 2H_2O,$$

wird durch mehrstündiges Stehen einer Lösung von ββ-Dioximidobernsteinsäure in rauchender Salzsäure dargestellt (192). — Es bildet kleine Krystallwarzen, die, bei 45° entwässert, sich stürmisch zwischen 145 und 150° zersetzen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Essigsäure-Anhydrid spaltet das Oxim in Cyan, Kohlendioxyd und Wasser. Acetylchlorid liefert ein öliges Produkt, welches beim Behandeln mit Soda Nitrosocyanessigsäure giebt (193).

Salze. Silbersalz, $Ag_2\cdot C_4H_2N_2O_6 + H_2O$, ist ein körnig-krystallinischer Niederschlag. Das Calciumsalz, $Ca\cdot C_4H_2N_2O_6 + 3H_2O$, bildet mikroskopische Prismen.

Primäres syn.Dioxyweinsäuredioxim, ββ-Dioximidobernsteinsäure

$$C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O, \quad \begin{matrix} COOH\cdot \ddot{C} \text{———} \ddot{C}\cdot COOH \\ NOH \quad HON \end{matrix}$$

, entsteht bei mehrtägigem Stehen von dioxyweinsaurem Natrium mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (194).

Darstellung: Man löst 1 Mol. dioxyweinsaures Natron und etwas mehr als 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig kalter Salzsäure vom spec. Gew. 1·03 und schüttelt die Lösung nach 12 Stunden 10 bis 12 Mal mit Aether aus. Die über Natriumsulfat entwässerte, ätherische Lösung destillirt man und giesst, sobald ⅘ übergegangen sind, den Rückstand in flache Schalen, kühlt rasch ab und lässt im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen (192).

Das Oxim krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen Prismen (aus Aether-Chloroform); aus Wasser krystallisirt es mit $4H_2O$; es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird dagegen von Ligroïn, Benzol oder Chloroform nicht aufgenommen. Das aus Wasser krystallisirte Oxim schmilzt bei 70 bis 75°, das Oxim aus Aether-Chloroform bei 90°, das wasserfreie Oxim endlich unter Verkohlung bei 145 bis 150°. Rauchende Salzsäure bewirkt Umlagerung in das isomere Oxim; Essigsäure-Anhydrid erzeugt bei 0° ein Diacetylderivat, Acetylchlorid ein öliges Produkt, welches mit Wasser das Anti-Dioxim, mit Soda Nitrosocyanessigsäure liefert. Beim Erwärmen mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht eine tiefrothe Lösung. Das Ammoniaksalz giebt mit Ferrichlorid eine dunkelrothbraune Färbung.

Salze. Silbersalz, $Ag_2C_4H_2N_2O_6$, ist ein krystallinischer, beim Erhitzen explodirender Niederschlag.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_4H_2N_2O_6 + 4H_2O$, bildet mikroskopische, sechsseitige Tafeln.

Diacetylderivat, $C_4H_2N_2O_6(C_2H_3O)_2$, krystallisirt in glatten Nadeln oder rhombischen Tafeln. Schmp. 150° unter stürmischer Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, nicht in Benzol. Wird durch kaltes Wasser verseift (193).

Linksweinsäure, $C_4H_6O_6$, $\begin{matrix} CH(OH) - COOH \\ | \\ CH(OH) - COOH \end{matrix}$, wird durch Spaltung von Traubensäure gewonnen (cf. oben und Art. »Stereochemie«, Bd. XI dies. Handwörterb.). Sie gleicht völlig der Rechtsweinsäure, hat denselben Schmelzpunkt, dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linksweinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure; die Linksweinsäure ist entgegengesetzt pyroelektrisch und ihre Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahls genau so viel nach links, wie eine gleich starke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts.

Mischt man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linksweinsäure, so scheidet sich unter Wärmeentwicklung die racemische Form der Weinsäure, die Traubensäure, ab.

Ganz in derselben Weise, wie die Linksweinsäure der Rechtsweinsäure gleicht und sich von ihr unterscheidet, gleichen und unterscheiden sich auch die Salze und Ester der beiden Säuren.

Traubensäure, $C_4H_6O_6 + H_2O$, $\begin{matrix} CHOHCOOH \\ | \quad\quad | \\ CHOHCOOH \end{matrix}$ $+ H_2O$, findet sich zuweilen im Traubensafte (?); wenigstens wird sie neben Weinsäure häufig bei der Verarbeitung des Rohweinsteins angetroffen, möglicher Weise aber ist sie darin erst aus Weinsäure entstanden (156).

Dargestellt wird sie durch Vermischen der Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure (s. o. u. l. c.); ferner beim Erhitzen von Weinsäure mit Salzsäure oder mit wenig Wasser auf 175° (157). Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Dulcit, Mannit und Schleimsäure, von Rohrzucker, Gummi, Lävulose und Inulin (158) mit Salpetersäure; von Fumarsäure mit Permanganat (159); neben Mesoweinsäure beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd (160); beim Kochen von isodibrombernsteinsaurem Silber mit Wasser (161); von Glyoxal mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure (162); beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure (163); beim Kochen von Desoxalsäure mit Wasser (164, 165).

Die Traubensäure krystallisirt triklin; sie schmilzt bei 203 bis 204°; wasserfrei bei 205 bis 206° (166); das spec. Gew. ist 1·6873; für die wasserfreie Säure $= 1{\cdot}7782$ bei $\frac{7°}{4°}$ (167); die Verbrennungswärme pro Molekül ist $= 278{\cdot}4$ Cal.; für die entwässerte Säure $= 279{\cdot}5$ Cal. (168); die Lösungswärme ist $= -5{\cdot}8$ Cal.; $= -6{\cdot}9$; $= -7{\cdot}065$ (169) für die wasserhaltige, $= -5{\cdot}42$ Cal. bezw. $= -5{\cdot}675$ für die wasserfreie Säure; die Neutralisationswärme durch Kalilauge ist zu $+ 25{\cdot}735$ Cal. gefunden worden.

Es lösen 100 Thle. Wasser an $C_4H_6O_6 + H_2O$ (170):

bei 0°	9·23 Thle.	35°	34·09 Thle.	70°	99·88 Thle.
5°	11·37 „	40°	43·32 „	75°	111·81 „
10°	14·00 „	45°	51·16 „	80°	124·56 „
15°	17·07 „	50°	59·54 „	85°	138·19 „
20°	20·60 „	55°	68·54 „	90°	152·74 „
25°	24·61 „	60°	78·33 „	95°	168·30 „
30°	29·10 „	65°	88·73 „	100°	184·91 „

Ueber das specifische Gewicht wässriger Traubensäurelösungen s. (171).

Traubensäure fällt Lösungen der Kalksalze; der Niederschlag ist in Essigsäure nicht, in Salzsäure aber löslich; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak das Kalksalz sogleich wieder aus (Unterschied von Weinsäure !).

Traubensäure und ihre Salze sind optisch inaktiv. Ueber ihre Spaltung in Rechts- und Linksweinsäure s. oben und Art. »Stereochemie«, Bd. XI. dies. Handwörterbuches.

Das chemische Verhalten der Traubensäure ist dasselbe wie das der Weinsäure.

Salze (172, 173). Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, bildet rhombische Säulen.

Saures Ammoniumsalz, $NH_4\cdot C_4H_5O_6$, stellt monokline Krystalle dar.

Saures Natriumsalz, $Na\cdot C_4H_5O_6 + H_2O$; monokline Krystalle; löslich in 11·3 Thln. Wasser von 19°.

Neutrales Natriumsalz, $Na_2\cdot C_4H_4O_6$; bildet rhombische Säulen, die in 2·63 Thln. Wasser von 25° löslich sind.

Natriumammoniumsalz, $Na\cdot NH_4\cdot C_4H_4O_6 + H_2O$; spec. Gew. = 1·740 (174, 175). Die wässrige Lösung giebt beim Krystallisiren rechts- und linksweinsaures Salz.

Saures Kaliumsalz, $K\cdot C_4H_5O_6$, bildet monokline Krystalle, die in Wasser leichter löslich sind als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von 19°; in 139 Thln. von 25°; in 14·3 Thln. von 100°.

Neutrales Kaliumsalz, $K_2\cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$, krystallisirt monoklin, nach PASTEUR rhombisch. Löst sich in 0·97 Thln. Wasser von 25°.

Kaliumnatriumsalz, $K\cdot NaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, bildet rhombische Tafeln und Säulen, krystallisirt triklin (176); krystallisirt auch mit $3H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. 1·783 (174). Wasserfrei löst es sich in 2·11 Thln. Wasser von 6° (177).

Rubidiumsalz, $Rb\cdot C_4H_5O_6$; triklin; spec. Gew. = 2·282 (174).

Magnesiumsalz, $Mg\cdot C_4H_4O_6 + 5H_2O$, löst sich in 120 Thln. Wasser von 19°.

Kalksalz, $Ca\cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$, stellt ein Krystallpulver oder kleine Nadeln dar (cf. oben). Löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt.

Bariumsalz, $Ba\cdot C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist fast unlöslich in kaltem, löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers.

Strontiumsalz, $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$.

Cadmiumsalz, $Cd\cdot C_4H_4O_6$ (178).

Thalliumsalz (179), $Tl\cdot C_4H_5O_6$, bildet trikline Krystalle vom spec. Gew. 3·494.

Lithiumthalliumsalz, $LiTl\cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$.

Natriumthalliumsalz, $Na\cdot Tl\cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$.

Bleisalze, $Pb\cdot C_4H_4O_6$ (bei 100°) und $Pb_2\cdot C_4H_2O_6$.

Arsenverbindungen, $(AsO)\cdot NH_4\cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (180); löslich in 10·62 Thln. Wasser von 15°. — $(AsO)Na\cdot C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ löst sich in 14·59 Thln. Wasser von 19°. — $(AsO)K\cdot C_4H_4O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ wird von 7·96 Thln. Wasser von 16° aufgenommen.

Antimonkaliumsalz, $(SbO)K\cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (181).

Mangansalz, $Mn\cdot C_4H_4O_6 + H_2O$, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nickelsalz, $NiC_4H_4O_6 + 5H_2O$.

Kupfersalz, $Cu\cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$; schwer löslich.

Kupfernatriumsalz, $Cu\cdot Na_2\cdot C_4H_2O_6 + 4H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_4H_4O_6$, bildet Krystallschuppen, die in Wasser schwerer löslich sind als Silbertartrat (182).

Traubensäuremonomethylester, Methyltraubensäure, $C_5H_8O_6$, $CH(OH)COOH\cdot CH(OH)COOCH_3$, bildet in kaltem Wasser leicht lösliche Säulen (182).

Salze. Kaliumsalz, $K\cdot CH_3\cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Bariumsalz, $Ba\cdot(CH_3\cdot C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$.

Dimethylester, $C_6H_{10}O_6$, $C_2H_2(OH)_2(COOCH_3)_2$, bildet monokline Krystalle, die bei 85° schmelzen und bei 282° (183) bezw. bei 158° unter 11·5 Millim. Druck (184) destilliren. Verbrennungswärme pro Molekül = 618·4 Cal. (168).

Traubensäuremonoäthylester, Aethyltraubensäure,

$$C_6H_{10}O_6,\ C_2H_2(OH)_2{<}^{COOH}_{COOC_2H_5},$$

stellt zerfliessliche rhombische Säulen dar.

Salze. Kaliumsalz, $K \cdot C_6H_9O_6 + H_2O$.
Silbersalz, $Ag \cdot C_6H_9O_6$.
Bariumsalz, $Ba \cdot (C_6H_9O_6)_2 + 2H_2O$.

Diäthylester, $C_8H_{14}O_6$, $C_2H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, siedet unter 11·5 Millim. Druck bei 157° (184, 167).

Diäthoxylbernsteinsäure-Diäthylester, $C_{12}H_{22}O_6$, $C_2H_2(OC_2H_5)_2(COOC_2H_5)_2$, aus s-Dibrombernsteinsäure-Diäthylester und Natriumäthylat bereitet, ist eine unter 15 Millim. Druck bei 145 bis 148° siedende Flüssigkeit.

Disalpetersäureester, Nitrotraubensäure, $C_4H_4N_2O_{10}$, $C_2H_2(O \cdot NO_2)_2(COOH)_2$, bildet feine, in Alkohol unzersetzt lösliche Prismen, welche durch Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt werden.

Acetyltraubensäurediäthylester, $C_{10}H_{16}O_7$, $CH(OH)CH(O \cdot C_2H_3O)(COOC_2H_5)_2$, aus Traubensäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid dargestellt, ist ein Oel (186).

Diacetyltraubensäure, $C_2H_2(O \cdot C_2H_3O)_2 \cdot (COOH)_2$, ist ein zerfliesslicher Gummi.

Diacetyltraubensäure-Anhydrid, $C_8H_8O_7$, $\begin{matrix} C_2H_3O \cdot O \cdot CH \cdot CO \\ | \\ C_2H_3O \cdot O \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > O$, wird aus Traubensäure und Acetylchlorid in Krystallen vom Schmp. 126° (186); 122 bis 123° (183) gewonnen. Wasser führt das Anhydrid in die Säure über.

Ihr Dimethylester, $C_{10}H_{14}O_8$, $C_2H_2 \cdot (O \cdot C_2H_3O)_2 \cdot (COOCH_3)_2$, wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Traubensäuredimethylester oder durch Verdunsten einer Lösung von Links- und Rechtsdiacetylweinsäuredimethylester in Benzol dargestellt (187). — Er bildet trimetrische Tafeln vom Schmp. 86°.

Der Diäthylester, $C_{12}H_{18}O_8$, $C_2H_2(O \cdot C_2H_3O)_2(COOC_2H_5)_2$ (186), bildet aus Ligroïn trikline (188) Tafeln, die bei 50·5° schmelzen und unter gegeringer Zersetzung bei 298° bezw. unter 100 Millim. Druck bei 229 bis 230° destilliren (167).

Dimethyltraubensäurenitril, $C_6H_8N_2O_2$, $\begin{matrix} CH_3C(OH)CN \\ | \\ CH_3C(OH)CN \end{matrix}$ (189), entsteht bei 24stündigem gelinden Erwärmen von 1 Mol. Diacetyl mit 18proc. Blausäurelösung. — Es bildet Nadeln, die unter Zersetzung gegen 110° schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol; zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Componenten. Lässt man das Nitril 24 Stunden mit concentrirter Salzsäure stehen und erwärmt man dann noch kurze Zeit, so erhält man

Dimethyltraubensäure, $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, $\begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH) \cdot COOH \\ | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot COOH \end{matrix} + H_2O$, welche (aus Wasser) grosse, der Traubensäure ähnliche Krystalle bildet. Sie schmilzt bei 178 bis 179° unter Zersetzung; in Wasser ist sie ziemlich leicht löslich.

Salze. Kaliumsalz, $K \cdot C_6H_9O_6$, bildet kleine, in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht lösliche Tafeln.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_6H_8O_6 + 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlösliche Nadeln.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_6H_8O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

s-Tetrachlordimethyltraubensäureimid,

$$C_6H_5Cl_4NO_4,\quad \begin{matrix} CHCl_2\cdot C(OH)\cdot CO \\ \vdots \\ CHCl_2\cdot C(OH)\cdot CO \end{matrix}\!\!>NH,$$

wird durch zweistündiges Erhitzen auf 110° von 2 Grm. s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin mit 16 Cbcm. 35proc. Salzsäure gewonnen. — Es bildet farnkrautähnliche Drusen (aus Aether-Benzol) vom Schmp. 239 bis 240°, die in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform, Ligroïn und Benzol äusserst schwer löslich sind (190). Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht das

Triacetylderivat,

$$C_{12}H_{11}Cl_4NO_7,\quad \begin{matrix} CHCl_2\cdot C(O\cdot C_2H_3O)CO \\ | \\ CHCl_2\cdot C(O\cdot C_2H_3O)CO \end{matrix}\!\!>N\cdot C_2H_3O,$$

in kleinen Prismen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die unter Zersetzung bei 176 bis 177° schmelzen; leicht löslich in Alkohol und Aether.

s-Tetrachlordimethyltraubensäureamid,

$$C_6H_8Cl_4N_2O_4,\quad \begin{matrix} CHCl_2\cdot C(OH)CONH_2 \\ | \\ CHCl_2\cdot C(OH)CONH_2 \end{matrix},$$

entsteht bei allmählichem Zusatze von Vitriolöl zu dem halben Volum einer concentrirten, eisessigsauren Lösung von s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin und nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur erfolgten Lösung. Es wird der in Wasser gegossenen Lösung durch Aether entzogen. — Das Amid bildet haarfeine Nädelchen (aus Chloroform) vom Schmp. 183°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Ligroïn und wird von concentrirter Salzsäure bei 110° in Ammoniak und das Imid gespalten (190).

Mesoweinsäure, inaktive Weinsäure, $C_4H_4O_6 + H_2O$, COOH·CH(OH)CH(OH)COOH + H_2O, entsteht neben Traubensäure beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170° (201). Das Produkt wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorcalcium versetzt; der sofort fallende Niederschlag von traubensaurem Calcium wird abfiltrirt, worauf nach längerem Stehen mesoweinsaurer Kalk sich niederschlägt.

Mesoweinsäure entsteht ferner, neben Traubensäure, bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure.

Leichter wird sie erhalten, wenn man je 30 Grm. Weinsäure oder Traubensäure 2 Tage lang in Röhren mit je 4 Cbcm. Wasser auf 165° erhitzt. Beim Verdunsten des Röhreninhaltes scheiden sich zuerst Krystalle von Traubensäure aus, den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz, wobei man in den Mutterlaugen das sehr leicht lösliche saure mesoweinsaure Kalium findet (202).

Ferner entsteht die inaktive Weinsäure bei der Oxydation von Sorbin (203), Erythrit (204), Glycerin oder Lävulose (205); von Phenol mit alkalischer Permanganatlösung bei 0° (206); von Maleïnsäure mit verdünnter, kalter Chamäleonlösung (107); beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd; oder von Diamidobernsteinsäure mit salpetriger Säure (208); sowie beim Kochen von Trichloracetyldibrompropionsäure mit Kalkwasser (209).

Die Mesoweinsäure bildet rectanguläre Tafeln, die, wasserfrei, bei 140 bis 143° schmelzen (210) und sich in 0·8 Thln. Wasser von 15° lösen. Von Weinsäure und Traubensäure unterscheidet sie sich durch das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz, die in Wasser leicht löslich sind; ferner dadurch, dass sie optisch inaktiv und nicht spaltbar ist. Sie geht durch Erhitzen auf 200°, sowie mit wenig Wasser auf 175° in Traubensäure über (211).

Salze (203). Saures, mesoweinsaures Kalium, $K \cdot C_4H_5O_6$, bildet kleine Nadeln, die in 8 Thln. Wasser von 19° löslich sind.

Rubidiumsalze, $Rb \cdot C_4H_5O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ und $Rb_2 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$.

Natriumrubidiumsalz, $NaRb \cdot C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_4H_4O_6 + 3H_2O$, wird nicht durch Gypslösung niedergeschlagen. Es löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers; 100 Grm. Eisessig lösen bei 18° 0·028 Grm. und bei 100° 0·085 Grm. des Salzes. Verdünnt man eine Lösung desselben in Salzsäure mit Wasser (80 Cbcm. auf 1 Grm. Salz), erhitzt zum Kochen, übersättigt mit siedendem Ammoniak und säuert sofort mit siedender verdünnter Essigsäure an, so krystallisirt das Salz nach einigen Tagen in kleinen, triklinen Prismen (212).

Bariumsalz, $Ba \cdot C_4H_4O_6$ (bei 100°), bildet rhombische, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

Zinksalz, $ZnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°); in Wasser wenig lösliche rhombische Prismen.

Cadmiumsalz, $Cd \cdot C_4H_4O_6$ (bei 120°), rhombische Prismen.

Thalliumsalze, $Tl \cdot C_4H_5O_6$; $Tl_2 \cdot C_4H_4O_6$; $TlNaC_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$; amorph.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$; amorph.

Diacetylmesoweinsäurediäthylester, $C_{12}H_{18}O_8$, $(C_2H_3O \cdot O)_2 C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmp. 48°; ist in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig.

Itaweinsäure, $C_5H_8O_6$, entsteht beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (213); sowie beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (214). — Glasig, amorph; leicht löslich in Wasser und Alkohol; zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlendioxyd und Itabrenztraubensäure.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6O_6$.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_5H_6O_6$ (bei 110°).

Calciumsalz, $Ca \cdot C_5H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_6O_6 + H_2O$; monokline, sehr schwer lösliche Tafeln.

Citraweinsäure, $C_5H_8O_6$, entsteht beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit Barytlösung (215); sowie aus Oxycitraconsäure und ihren Salzen beim Erhitzen für sich oder mit Wasser auf 120° (214). — Sie stellt eine amorphe, bei längerem Stehen krystallinisch werdende Substanz dar; ist zerfliesslich.

Salze. Die sauren Alkalisalze sind amorph; das Silbersalz löst sich reichlich und unzersetzt in siedendem Wasser, während es sich in Ammoniaklösung beim Kochen zersetzt.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_5H_6O_6$ (bei 100°).

Bleisalze, $Pb \cdot C_5H_6O_6$ und $Pb_2 \cdot C_5H_4O_6 + H_2O$.

Adipoweinsäure, $C_6H_{10}O_6$, aus Dibromadipinsäure und Wasser, bildet klinorhombische Blätter, die in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind und auch von Wasser, namentlich in der Siedehitze, aufgenommen werden.

Brenzweinsäure, Methylbernsteinsäure, $C_5H_8O_4$, $CH_3 \cdot CHCOOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei der trockenen Destillation (216), sowie durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei 180° (217) auf Weinsäure oder Traubensäure; bei der Destillation von Glycerinsäure (218); bei der Reduction von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mit Natriumamalgam (213, 219); beim Verseifen von Propylencyanür mit concentrirter Salzsäure (220); beim Erhitzen von Allyljodid mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Verseifen des Cyanürs mit Kali (221); aus β-Cyanbuttersäure und Kali (222); beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali (223); beim Erhitzen von Brenztraubensäure auf 170° (224) oder mit Salzsäure auf 100° (225) oder beim Kochen mit wenig Barytlösung (22), beim Kochen von α- oder β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit concentrirtem alkoholischem Kali (226, 227).

Darstellung. 1. Man erhitzt 400 Grm. Weinsäure 15 bis 20 Minuten lang zum Schmelzen, verstärkt darauf das Feuer, bis saure Dämpfe entweichen. Nun mischt man 400 Grm. heisses Bimsteinpulver dazu und destillirt das Gemisch bei allmählich gesteigerter Hitze. Das Destillat löst man in dem gleichen Volum Wasser, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche Monokaliumsalz dar und daraus wird durch Zerlegen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die Säure gewonnen (228).

2. Ein Gemisch gleicher Theile Weinsäure und Essigsäure werden über freiem Feuer zum Syrup verdampft, worauf nach einigen Tagen Brenzweinsäure auskrystallisirt (229).

Die Brenzweinsäure bildet sternförmig gruppirte, trikline Prismen vom Schmp. 112° und dem spec. Gew. 1·4105 (230); die spec. Wärme ist 0·2677 + 0·0168t (231); die Verbrennungswärme pro Mol. = 519·4 Cal. (232); = 515·2 Cal. (233). Die Lösungswärme ist 4·9 Cal.; die Neutralisationswärme durch Kalilauge + 26·9 Cal. (234).

Die Brenzweinsäure löst sich in 1·5 Thln. Wasser von 20° und wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen.

Bei raschem Erhitzen über 200° giebt sie Wasser ab und geht in das Anhydrid über.

Die wässrige Lösung zerfällt in Gegenwart von Uranoxyd an der Sonne in Kohlendioxyd, Buttersäure und etwas Propan.

Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2·4 Thln. Brom und 1 Thl. Wasser auf 130° entsteht Bromcitraconsäure-Anhydrid; mit 5 Thln. Brom und 8 Thln. Wasser Kohlendioxyd und Acetylentetrabromid.

Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium wird Methylthiophen gebildet.

Salze (235, 221). Saures Ammoniumsalz, $(NH_4)\cdot C_5H_7O_4$, krystallisirt monoklin.

Neutrales Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_5H_6O_4$ (236), geht beim Verdunsten seiner Lösung, auch im Vacuum, in das saure Salz über.

Mononatriumsalz, $Na\cdot C_5H_7O_4$.

Dinatriumsalz, $Na_2\cdot C_5H_6O_4 + 6H_2O$.

Monokaliumsalz, $K\cdot C_5H_7O_4$.

Dikaliumsalz, $K_2\cdot C_5H_6O_4 + H_2O$.

Bariumsalze, $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$, oder $3H_2O$, oder $4H_2O$; $BaC_5H_6O_4 + 2H_2O$, ist leicht löslich.

Strontiumsalze, $Sr\cdot C_5H_6O_4 + H_2O$ ($+ 2H_2O$?); kleine, in Wasser leicht lösliche Säulen; — und $Sr(C_5H_7O_4)_2 + 2H_2O$, mikroskopische Blättchen.

Calciumsalze, $Ca\cdot C_5H_6O_4 + 2H_2O$, löst sich in 100 Thln. siedenden Wassers; — und $Ca(C_5H_7O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$.

Magnesiumsalz, $Mg\cdot C_5H_6O_4 + 3H_2O$, und $+ 6H_2O$.

Berylliumsalz, $Be\cdot C_5H_6O_4$

Aluminiumsalz, $Al(OH)\cdot C_5H_6O_4$.

Zinksalz, $ZnC_5H_6O_4 + 3H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser.

Cadmiumsalz, $Cd\cdot C_5H_6O_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$.

Bleisalze, $Pb\cdot C_5H_6O_4 + 2H_2O$, bildet Prismen (aus kochendem Wasser), die in kaltem Wasser fast unlöslich sind; $Pb\cdot C_5H_6O_4 + 2PbO$.

Wismuthverbindung, $Bi(OH)_2(C_5H_7O_4)$ (?).

Uranverbindung, $UrO(C_5H_6O_4)_2$ (?).

Mangansalz, $Mn\cdot C_5H_6O_4 + 2H_2O$.

Eisensalz, $Fe(OH)(C_5H_6O_4) + 2H_2O$.

Nickelsalze, $NiC_5H_6O_4 + 2H_2O$, und $Ni(C_5H_7O_4)_2 + 2C_5H_8O_4 + 2H_2O$.

Kupfersalz, $Cu\cdot C_5H_6O_4 + 2H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_5H_6O_4$; mikroskopische Prismen (aus Ammoniakwasser).

Ester der Brenzweinsäure (237). Brenzweinsaures ortho-Methyl, $C_5H_7O_4(CH_3)$, wird beim Kochen von Brenzweinsäure-Anhydrid mit Methylalkohol gewonnen. — Es bildet ein farbloses, dickflüssiges, saures Liquidum, welches durch Wasser ziemlich rasch, durch Alkalilösungen fast augenblicklich verseift wird. Er siedet unter 20 Millim. Druck bei 153 bis 153·5°.

Das Natriumsalz des Esters bildet sich explosionsartig durch Zusammenbringen von Brenzweinsäure-Anhydrid mit Natriummethylat in Holzgeist; ferner bequem durch Eintragen von bohnengrossen Stücken Natrium in eine methylalkoholische Lösung von Brenzweinsäure-Anhydrid; es ist eine weisse Gallerte, aus der durch Kochen mit Ameisensäure oder Versetzen mit Lösungen von Salz- oder Schwefelsäure in Methylalkohol der Ester gewonnen werden kann.

Dimethylester, $C_5H_6O_4(CH_3)_2$, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 759 Millim. Druck bei 197° (corr.) bezw. unter 22 Millim. Druck bei 101° siedet. Sie ist in Wasser reichlich löslich und verseift sich damit allmählich.

Brenzweinsaures ortho-Aethyl, $C_5H_7O_4(C_2H_5)$, entsteht beim Kochen von Brenzweinsäure-Anhydrid mit Aethylalkohol. — Es ist ein farb- und geruchloses, viscoses Oel, das unter 22 Millim. Druck bei 160 bis 161° siedet. Wird mit Wasser und Alkalilösung rasch verseift.

Das Natriumsalz, $C_5H_6O_4(C_2H_5)Na$, entsteht durch Vermischen von Brenzweinsäureanhydrid mit Natriumäthylatlösung.

Das Kaliumsalz, $C_5H_6O_4(C_2H_5)K$, wird durch Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf neutrales, brenzweinsaures Dimethyl dargestellt.

Diäthylester, $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ (237, 238, 239), siedet unter 759 Millim. Druck bei 218° (corr.) bezw. unter 33 Millim. bei 125°; spec. Gew. = 1·01835 bei 15°; = 1·01126 bei 25°.

Brenzweinsäureäthylmethylester, $C_5H_6O_4(CH_3)(C_2H_5)$, siedet unter 754 Millim. Druck bei 200°.

Brenzweinsäure-Chlorid, $C_5H_6O_4Cl_2$, ist eine bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit; mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid einer Säure, $C_5H_{10}O_3$ (240). Phenylhydrazin erzeugt Phenylmethylorthopiperazon,

$$\begin{array}{l} CH_3CH\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2CO\cdot NH, \end{array}$$

vom Schmp. 204° (240a).

Brenzweinsäure-Anhydrid, $C_5H_6O_3$, $\begin{array}{l} CH_3CHCO \\ CH_2CO \end{array}\!\!>O$, entsteht bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure auf 200°, sowie von 1 Mol Brenzweinsäure mit 2 Mol. Phosphorpentasulfid (241) und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Brenzweinsäure (242). — Flüssigkeit, die bei 247·4° (corr.) (243) siedet und im Kältegemisch krystallinisch erstarrt, worauf sie bei 31·5 bis 32° schmilzt. Das spec. Gew. ist = 1·2458 bei 6·5°; = 1·2378 bei 15°; = 1·2303 bei 25°; = 1·2122 bei 55·8° (242). Das Anhydrid ist in Wasser schwer löslich.

Itachlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, erhält man durch zweistündiges Erhitzen von Itaconsäure mit dem doppelten Gewicht bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° (244). — Sie bildet Warzen (aus Wasser), die bei 140 bis 141° schmelzen und nicht unzersetzt bei 225 bis 235° sieden; spaltet beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150° Wasser ab und geht in das Anhydrid über. Kali, Kalk, auch schon Wasser erzeugen in der Hitze Paraconsäure, die sogleich in Itamalsäure übergeht. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Paraconsäure.

Diäthylester, $C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$, siedet unter geringer Zersetzung bei 250 bis 252°.

Citrachlorbrenzweinsäure, Mesachlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, entsteht beim Erhitzen von Mesaconsäure mit 20 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (245), sowie durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid. — Sie bildet tafelförmige oder blättrige Krystalle vom Schmp. 129°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Salzsäure und Mesaconsäure; beim Kochen mit Alkalien in Salzsäure, Kohlendioxyd und Methakrylsäure.

Itadichlorbrenzweinsäure, $C_5H_6Cl_2O_4$, bildet Krystalle (246).

Citradichlorbrenzweinsäure, $C_5H_6Cl_2O_4$, entsteht in Lösung beim Einleiten von Chlor im Sonnenlichte in wässrige Citraconsäurelösung (246). — Sie zerfällt bei der Destillation in Chlorwasserstoff und Chlorcitraconsäureanhydrid; geht beim Erwärmen mit Wasser in Chlorcitramalsäure über; beim Kochen ihres Natriumsalzes entstehen Kohlendioxyd, Salzsäure und Chlormethakrylsäure.

Itabrombrenzweinsäure, $C_5H_7BrO_4$, $CH_2Br \cdot CH(COOH)CH_2COOH$. wird durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Itaconsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt (245, 247). — Sie bildet kleine, leicht in Wasser lösliche, monokline Krystalle, die bei 137° schmelzen und gegen 250° unter Zersetzung destilliren. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Paraconsäure, mit Soda oder Calciumcarbonat rasch Bromwasserstoff, Itaconsäure und Itamalsäure.

Der Diäthylester, $C_5H_5BrO_4(C_2H_5)_2$, wird durch Erhitzen der Säure mit Alkohol auf 110° dargestellt. — Er siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270 bis 275° bezw. bei 140° unter 12 Millim. Druck (248).

Citrabrombrenzweinsäure, $C_5H_7BrO_4$, $CH_3 \cdot CH(COOH).CHBr \cdot COOH$(?), bildet sich bei viertägigem Stehen von Citraconsäureanhydrid mit 1 bis 1½ Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte; — aus Mesaconsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 140° (245); — aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (249). — Sie bildet grosse, monokline Krystalle, die bei 148° schmelzen und wenige Grade darüber sich zersetzen. Beim Kochen mit überschüssiger Soda tritt Zerfall ein in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Methakrylsäure.

Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130° Bromsilber, Kohlendioxyd und Allylen (250).

Itadibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, wird durch Einwirkung von Brom auf in ihrem Gewichte Wasser gelöste Itaconsäure gewonnen (213). — Sie bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallkrusten. Zerfällt bei der Destillation in Bromwasserstoff und Bromitaconsäure; beim Kochen mit Wasser oder überschüssiger Soda entsteht Aconsäure; mit Silberoxyd Itaweinsäure beim Erhitzen mit Jodkalium werden Jod, Kaliumbromid und Itaconsäure gebildet.

Der Diäthylester, $C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$, siedet unter 19 Millim. Druck bei 158° (251); behandelt man ihn mit Zinkstaub und feuchtem Aether, so wird Itaconsäureester gebildet.

Itadibrombrenzweinsäure-Anhydrid, $C_5H_4Br_2O_3$, durch Zufügen von Brom zur Chloroformlösung von Itaconsäureanhydrid erhalten, stellt aus Schwefelkohlenstoff kleine, glänzende, anscheinend rhombische Krystalle vom Schmp. 50° dar, die bei der Destillation, auch im Vacuum, in Bromwasserstoff und Bromitaconsäure-Anhydrid zerfallen (252).

Citradibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot COOH \\ | \\ CBr_2\cdot COOH \end{matrix}$ (219), entsteht aus Citraconsäure und Brom; sowie aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (249, 250). — Sie bildet undeutlich krystallinische, blumenkohlartige Massen vom Schmp. 150°; ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn. Von Wasser wird sie reichlich aufgenommen, und zwar enthalten 100 Thle. Lösung bei 13° 57·04 Thle. Säure. Bei der Destillation giebt sie Bromwasserstoff und Wasser ab und geht in Bromcitraconsäureanhydrid über; beim Kochen mit Wasser oder überschüssiger Sodalösung treten Bromwasserstoff, Kohlendioxyd, Propionaldehyd und Brommethacrylsäure auf (253, 254).

Calciumsalz, $Ca\cdot C_5H_4Br_2O_4$, ist ein Krystallpulver, das, einmal gefällt, in Wasser schwer löslich ist.

Diäthylester, $C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$, siedet unter 22 Millim. Druck bei 164° (251); Zinkspähne und feuchter Aether erzeugen Mesaconsäureester.

Citradibrombrenzweinsäure-Anhydrid, $C_5H_4Br_2O_3$, aus Citraconsäure-Anhydrid und Brom, zerfällt beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Bromcitraconsäure-Anhydrid.

Mesadibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, $\begin{matrix} CH_3\cdot CBr\cdot COOH \\ | \\ CHBr\cdot COOH \end{matrix}$, wird durch Erwärmen von Mesaconsäure mit Brom dargestellt (219). — Sie bildet Warzen, die bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung bei 193 bis 194°, bei raschem Erhitzen bei 204° schmelzen (253). 100 Thle. der wässrigen Lösung enthalten bei 13° 24·11 Thle. Säure (245). Beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall in Bromwasserstoff, Propionaldehyd und Bromcitraconsäure-Anhydrid; mit Soda in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff, Propionaldehyd und Brommethacrylsäure ein.

Dibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, $CH_3\cdot CH(COOH)CBr_2COOH$. durch Einwirkung von Brom auf β-Methyläthenyltricarbonsäure gewonnen, schmilzt bei 127 bis 128° und zersetzt sich wenige Grade höher; sie ist leicht löslich in Wasser. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. Alkoholisches Kali liefert beim Erwärmen α-Bromcrotonsäure; beim Erwärmen mit Silbernitrat und Salpetersäure scheidet sich Bromsilber ab (255).

Tribrombrenzweinsäure, $C_5H_5Br_3O_4$, entsteht bei der Einwirkung von 3 bis 5 Mol. Brom auf Brenzweinsäure unter Zusatz von Wasser. — Sie bildet hexagonale Prismen, die, ohne zu schmelzen, oberhalb 240° sublimiren (256).

Silbersalz, $Ag_2\cdot B_5H_3Br_3O_4$, ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Itajodbrenzweinsäure, $C_5H_7JO_4$, etsteht aus Itaconsäure und einem Mol. (kein Ueberschuss, sonst entsteht Brenzweinsäure!) Jodwasserstoffsäure bei 150° in Warzen vom Schmp. 135° (257).

Brenzweinsäurenitril, $C_5H_6N_2$, $CH_3CH(CN)CH_2CN$, entsteht 1. durch Erhitzen von Propylenbromid mit alkoholischem Cyankalium auf 150° (220), 2. aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (258). — Es ist eine bei 252 bis 254° siedende Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei + 12° schmilzt.

Brenzweinsäureamid, $C_5H_{10}N_2O_2$, $CH_3CH(CONH_2)CH_2CONH_2$, schmilzt bei 175°; wird bei 10·4° von 14 Thln. Wasser aufgenommen (259).

Brenzweinsäuredimethylamid, $C_7H_{14}N_2O_2$, $CH_3CH\cdot CONHCH_3\cdot CH_2\cdot CONHCH_3$, schmilzt bei 113 bis 115° (259).

Brenzweinsäureimid, $C_5NH_7O_2$, $CH_3CH\begin{matrix}\diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CH_2 \cdot CO\end{matrix}$, entsteht bei der trocknen Destillation von saurem brenzweinsaurem Ammonium (260). — Es bildet sechsseitige rhombische Tafeln, die bei 66° schmelzen und über 280° unter Zersetzung destilliren. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Einwirkung von Brom bei 140 bis 150° entsteht zuerst Bromcitraconsäureimid, dann Dibromcitraconsäureimid.

Normale Brenzweinsäure, Glutarsäure, $C_5H_8O_4$, $COOH \cdot CH_2 CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, findet sich im Waschwasser der rohen Schafwolle. Sie kann auf mannigfache Weise bereitet werden. So entsteht sie durch Verseifen ihres Nitrils (s. u.) mit Salzsäure (261, 262); durch Reduction von β-Oxyglutarsäure mit Jodwasserstoffsäure bei 180° (263); oder von Glutaconsäure mit Natriumamalgam (264); durch Kochen von Dioxypropenyltricarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (265).

Man erhält sie ferner durch Verseifen von Acetglutarsäureäthylester mit alkoholischem Kali (266); durch längeres Kochen von Dicarboxylglutarsäuretetrāthylester mit Schwefelsäure (267); beim Schmelzen von Dicarboxylglutarsäure (268).

Weiter entsteht sie bei der Oxydation von Sebacinsäure (269), Stearinsäure und Oelsäure (269) durch Salpetersäure, sowie von Piperidin durch Wasserstoffsuperoxyd (270).

Darstellung: Man verseift ihr Nitril, $CH_2(CH_2CN)_2$, durch 3- bis 4 stündiges Erhitzen mit 1 bis 1½ Vol. rauchender Salzsäure auf 100°, verdunstet das Produkt auf dem Wasserbade zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, versetzt diese Lösung mit Baryt, destillirt den Alkohol ab und zerlegt das Bariumsalz.

Die Glutarsäure bildet grosse, monokline Prismen, die bei 97·5° schmelzen und fast unzersetzt bei 302 bis 304° bezw. unter 20 Millim. Druck bei 200° destilliren (271); sie löst sich in 1·2 Thln. Wasser von 14° und ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Die Verbrennungswärme ist pro Mol. zu 517·2 Cal. gefunden worden (233); die spec. Wärme = 0·2620 + 0·00180 t; für die geschmolzene Säure = 0·6580 + 0·0142 t; die Schmelzwärme = 36·8 Cal. (231).

Salze. Saures Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_5H_7O_4$, bildet orthorhombische Krystalle.

Saures Natriumsalz, $Na \cdot C_5H_7O_4 + 2H_2O$.

Neutrales Natriumsalz, $Na_2C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure).

Saures Kaliumsalz, $K \cdot C_5H_7O_4$.

Neutrales Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_5H_6O_4 + H_2O$.

Bariumsalz, $BaC_5H_6O_4 + 5H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_5H_6O_4 + 4H_2O$, löst sich in 1·7 Thln. Wasser von 16°.

Magnesiumsalz, $Mg \cdot C_5H_6O_4 + 3H_2O$.

Zinksalz, $ZnC_5H_6O_4$, bildet Nadeln. Löst sich in 102 Thln. Wasser von 18°. Erhitzt man die kalt gesättigte Lösung, so scheidet sich ein körniger Niederschlag aus, der aus mikroskopischen Tafeln besteht. (Charakteristisch!).

Kupfersalz, $Cu \cdot C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6O_4$; feine Nadeln (aus heissem Wasser).

Glutarsäuremonoäthylester, $C_7H_{12}O_4$, $C_5H_7O_4(C_2H_5)$, entsteht aus dem Anhydrid und absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur als dicker, in Wasser unlöslicher Syrup.

Das Bariumsalz ist amorph; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Diäthylester, $C_9H_{16}O_4$, $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$, ist eine bei 236·5 bis 237° (corr.) siedende Flüssigkeit; ihr spec. Gew. ist = 1·0382 bei 4°; = 1·0284 bei 15°; = 1·025 bei 21° (261); = 1·0204 bei 25°; = 1·0167 bei 30° (242).

Diisobutylester, $C_{13}H_{24}O_4$, $C_5H_6O_4(C_4H_9)_2$, ist eine bei 270° siedende Flüssigkeit (272).

Nitril, $C_5H_6N_2$, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$, wird durch Kochen von Trimethylenbromid mit alkoholischem Cyankalium dargestellt (259). Es ist eine bei 285 bis 287·4° (corr.) siedende Flüssigkeit; der Siedepunkt liegt unter 10 Millim. Druck bei 142°; unter 15 Millim. Druck bei 149°; unter 50 Millim. bei 181·5°; unter 100 Milim. bei 203° (273). Es ist unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Glutarsäurechlorid, $C_5H_6O_2Cl$, $(CH_2)_3\!<\!{COCl \atop COCl}$, ist eine bei 216 bis 218° siedende Flüssigkeit (261).

Glutarsäure-Anhydrid, $C_5H_6O_3$, $(CH_2)_3\!<\!{CO \atop CO}\!>\!O$, entsteht durch Erhitzen der Säure oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz derselben in ätherischer Lösung. — Es bildet feine Nadeln, die bei 56 bis 57° schmelzen und unter geringer Zersetzung bei 286 bis 288° (corr.) bezw. unter 10 Millim. Druck bei 150°; unter 15 Millim. Druck bei 158°; unter 50 Millim. Druck bei 189; unter 100 Millim. bei 211° destilliren (273). Es ist in kaltem Aether schwer löslich. Die Verbrennungswärme pro Mol. ist = 528·2 Cal. (275).

Pentachlorglutarsäure, $C_5H_3Cl_5O_4 + H_2O$, $COOH\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot COOH + H_2O$, wird durch Einwirkung 10proc. Sodalösung auf Trichloracetylpentachlorbuttersäure dargestellt. — Sie bildet kleine Nadeln (aus Benzol), die wasserfrei bei 165° schmelzen. Wasser, Alkohol und Aether lösen leicht (276).

Dimethylester, $C_5HCl_5O_4(CH_3)_2$, bildet lange Nadeln vom Schmp. 61 bis 62°.

2·4 Dibromglutarsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, $CH_2(CHBr\cdot COOH)_2$, wird neben Kohlendioxyd, Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan beim Erhitzen von 7·2 Thln. Glutarsäure mit 18 Thln. Brom und 15 Thln. Wasser auf 100° erhalten. — Sie bildet Prismen (aus Aether) vom Schmp. 169 bis 170° und ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn (277, 278).

Diäthylester, $C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$, siedet unter 21 Millim. Druck bei 160°.

α-Isonitrosoglutarsäure, $C_5H_7NO_5$, $COOH\cdot C_2H_4\cdot C(NOH)COOH$, entsteht bei 2 bis 2½ stündigem Kochen von 1 Thl. Nitrosocyanbuttersäure oder der isomeren Furazanpropionsäure mit 2 Thln. Kalihydrat und 6 Thln. Wasser (279). — Sie bildet Krystalle, die unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Uebergang in Succinaminsäure bei 152° schmelzen; dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein; die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol.

Das Bariumsalz, $Ba(C_5H_5NO_5) + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet glänzende, in siedendem Wasser kaum lösliche Nadeln.

Glutarsäureimid, Normalbrenzweinsäureimid,

$$C_5H_7NO_2,\ CH_2\!<\!{CH_2CO \atop CH_2CO}\!>\!NH,$$

entsteht durch Destillation von trocknem, glutarsaurem Ammonium (279); bei der Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd (270). — Es bildet kleine, glänzende, unzersetzt sublimirende Schuppen vom Schmp. 151 bis 152°; es ist in Aether fast unlöslich; beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Ammoniak,

Kohlenwasserstoff und etwas Pyridin. Phosphorpentachlorid wirkt bei 50 bis 60° heftig ein.

Salze. Natriumsalz, $NaC_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$, ist ein Krystallpulver.

Kaliumsalz, $K \cdot C_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Silbersalz, $Ag \cdot C_5H_6NO_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag; liefert mit Jodäthyl wieder Glutarimid.

Quecksilbersalz, $Hg(C_5H_6NO_2)_2$; blumenkohlartige Aggregate.

Glutarsäureäthylimid, $C_7H_{11}NO_2$, $C_5H_6O_2 \cdot N \cdot C_2H_5$, wird aus glutarsaurem Aethylamin durch Destillation dargestellt. — Flüssig. Siedep. 250 bis 260°.

Glutarimidodiisobutylester, $C_{13}H_{26}N_2O_2$, $CH_2[CH_2 \cdot C(NH) \cdot OC_4H_9]_2$ entsteht als Chlorhydrat beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2 Mol. Trimethylencyanür in 2 Mol. Isobutylalkohol und absolutem Aether (280).

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen, die, ohne zu schmelzen, bei 110° in Chlorammonium, Glutarsäureimid und Isobutylchlorid zufallen. Aethylamin spaltet in Chlorammonium und Diäthylglutarimidin.

Glutarimidodiacetat, $C_9H_{14}N_2O_4$, $CH_2[CH_2 \cdot C(NH)O \cdot C_2H_3O]_2$, entsteht aus salzsaurem Glutarimidin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. — Kleine, glänzende Nadeln vom Schmp. 210 bis 211° (281).

Glutaramidin, $C_5H_{12}N_4$, $CH_2[CH_2 \cdot C(NH)NH_2]_2$; lässt man salzsauren Glutarimidoäther (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak einige Tage stehen, so entsteht eine in Blättern krystallisirende Verbindung, $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl + C_5H_9N_3 \cdot HCl$, die durch Wasser zerlegt wird; aus der eingedunsteten Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich salzsaures Glutarimidin, $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$, in grossen Krystallen aus (281).

Chloroplatinat, $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet flache, gelbe Prismen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

Tetramethylglutarimidin, $C_9H_{17}N_3$, $C_3H_6\begin{matrix}\diagup C[N \cdot (CH_3)_2]\diagdown \\ \diagdown C[N \cdot (CH_3)_2]\diagup\end{matrix}N$, entsteht bei achttägigem Stehen von salzsaurem Glutarimidoisobutylester mit alkoholischem Dimethylamin. Das Chloroplatinat, $(C_9H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet dunkelrothe, bei 210° unter Zersetzung schmelzende Würfel (281).

Diäthylglutarimidin, $C_9H_{17}N_3$, $C_5H_7N(N \cdot C_2H_5)_2$; das Chloroplatinat, $(C_9H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbrothe, bei 179° unter Zersetzung schmelzende Krystalle (281).

Teträthylglutarimidin, $C_{13}H_{25}N_3$, $C_3H_6\begin{matrix}\diagup [N(C_2H_5)_2]\diagdown \\ \diagdown [N(C_2H_5)_2]\diagup\end{matrix}N$; Chloroplatinat, $(C_{13}H_{25}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, stellt lange, dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 141° dar.

Tetrapropylglutarimidin,

$$C_{17}H_{33}N_3,\ C_3H_6\begin{matrix}\diagup C[N(C_3H_7)_2]\diagdown \\ \diagdown C[N(C_3H_7)_2]\diagup\end{matrix}N;$$

Chloroplatinat, $(C_{17}H_{33}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet röthlichgelbe Krystalle vom Schmp. 178°.

Perbromid, $C_{17}H_{33}N_3 \cdot HBr \cdot Br_2$, krystallisirt in langen, röthlichgelben Nadeln vom Schmp. 86°; ist sehr schwer in Wasser löslich (281).

Glutarsäureamid, $C_5H_{10}N_2O_2$, $CH_2(CH_2 \cdot CONH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf salzsauren Glutarimidoisobutylester bei gewöhnlicher Temperatur (281); sowie von alkoholischem Ammoniak auf Glutarsäurediäthylester oder Glutarsäureimid bei 100°; — es bildet in Wasser

und Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle, die unter Verlust von Ammoniak bei 176° schmelzen.

Amidoglutarsäure, Glutaminsäure, Amidonormalbrenzweinsäure, $C_5H_9NO_4$, $COOH \cdot C_2H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, entsteht beim Kochen von Pflanzeneiweiss mit verdünnter Schwefelsäure (282); sowie von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür (283); ferner aus α-Nitrosoglutarsäure beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (284).

Darstellung (282, 285). 1. 1 Thl. Mucedin (d. i. der in 82proc. Alkohol lösliche Bestandtheil des Roggenbrotes) wird 20 bis 24 Stunden lang mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser gekocht. Man filtrirt, übersättigt mit Kalk, filtrirt den Niederschlag ab und dampft das Filtrat auf ⅓ ein. Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, den Ueberschuss dann durch Bleicarbonat und das Blei endlich durch Schwefelwasserstoff. Ausbeute 20 bis 30 %.

2. 500 Grm. fettfreies Caseïn werden mit 1½ Grm. reiner, gewöhnlicher Salzsäure übergossen, dazu 375 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und nun wird 3 Tage lang gekocht. Dann giesst man in die 10fache Menge Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zum Syrup, worauf das Chlorhydrat der Glutaminsäure auskrystallisirt.

Die aus Eiweissstoffen dargestellte Säure bildet rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrische Krystalle (286), die bei 202 bis 202·5° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich in 100 Thln. Wasser von 16°; in 302 Thln. 32proc. und 1500 Thln. 80proc. Alkohol. Sie ist in wässriger und saurer Lösung rechtsdrehend, während die neutralen Salze die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenken. Für eine 2proc. Lösung (spec. Gew. = 1·0070) ist bei 21° $[\alpha]_D = +10{\cdot}2°$; für eine 4proc. bei 23° $[\alpha]_D = +10{\cdot}6°$ (287).

Für salzsaure Glutaminsäure wurde in 4proc. Lösung (spec. Gew. = 1·0158) bei 21° $[\alpha]_D = +20{\cdot}4°$ gefunden.

Für salpetersaure Lösung von 4 Vol.-% wurde bei 22° $[\alpha]_D = +29{\cdot}9$ ermittelt (287, 285).

Für eine Lösung von 5·03 Vol.-% glutaminsaurem Calcium (= spec. Gew. 1·0240) wurde bei 22° $[\alpha]_D = -3{\cdot}7°$ gefunden (287).

Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150 bis 160° wird die Glutaminsäure optisch inaktiv und aus dieser durch *Penicillium glaucum* eine linksdrehende Glutaminsäure (cf. Art. »Stereochemie« Bd. XI. dieses Handwörterbuches) von chemisch denselben Eigenschaften wie die rechtsdrehende erzeugt (288).

Die inaktive Säure wird auch aus α-Nitrosoglutarsäure gewonnen; sie krystallisirt auch rhombisch (289); sie löst sich in 59·1 Thln. Wasser von 17° (290); in 66·7 Thln. Wasser von 20°; in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Glutaminsäure reducirt alkalische Kupferlösung nicht (291). Concentrirte Jodwasserstoffsäure zerlegt sie bei 220° in Buttersäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (292).

Salze (293). Neutrales Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_5H_7NO_4$, geht beim Trocknen bei 110 bis 115° in das saure Salz, $NH_4 \cdot C_5H_8NO_4$, über.

Natriumsalz, $Na \cdot C_5H_8NO_4$.

Calciumsalz, $Ca(C_5H_8NO_4)_2$ (bei 120°).

Bariumsalze, $Ba(C_5H_8NO_4)_2$ und $Ba \cdot C_5H_7NO_4 + 6H_2O$; letzteres bildet charakteristische, wawellitartige Nädelchen; man erhält es durch Verdunstenlassen einer mit Barytwasser (1 Mol.) versetzten, kaltgesättigten Glutaminsäurelösung über Schwefelsäure.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_5H_7NO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (288, 294).

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_7NO_4$ (bei 100°).

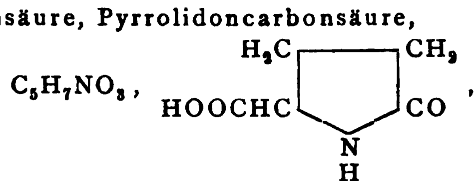
Chlorhydrat, $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$ (bei 100°), bildet trikline Tafeln (289), die unter Zerfall in die Componenten gegen 193° schmelzen; sehr schwer in kalter concentrirter Salzsäure löslich.

Bromhydrat, $C_5H_9NO_4 \cdot HBr$, bildet rhombische Krystalle.

Aethylester, $C_5H_8NO_4(C_2H_5)$ stellt Krystallschuppen vom Schmp. 164 bis 165° dar, die in Wasser leicht, in kaltem, absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 140 bis 150° Glutimid.

Glutaminsäure-Anhydrid, $C_5H_7NO_3$, $C_2H_4 \cdot CH(NH_2) \langle {CO \atop CO} \rangle O$, entsteht aus Glutaminsäure beim Erhitzen auf 150 bis 160° (295). — Es bildet trimetrische Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 160 bis 161°; löst sich in 2·1 Thln. Wasser von 13°. Für die Lösung von 3·61 Grm. in 20 Cbcm. Wasser ist $[\alpha]_D = -6{\cdot}9°$ bei 14°; beim Kochen mit Baryt entsteht Glutaminsäure; beim Erhitzen auf 180°

Pyroglutaminsäure, Pyrrolidoncarbonsäure,

$C_5H_7NO_3$, ,

die man auch aus Glutaminsäure bei 180 bis 190° erhält (296). — Sie bildet monokline, hemimorphe Prismen (206) vom Schmp. 182 bis 183°; löst sich in 19 Thln. Wasser von 13·5°. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Pyrrol.

Silbersalz, $C_5H_6NO_3 \cdot Ag$, ist krystallinisch, kaum löslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 176 bis 180°.

Glutaminsäureamid, $C_5H_{10}N_2O_3$, $COOH \cdot C_3H_5(NH_2) \cdot CONH_2$, ist in Pflanzen sehr verbreitet; so findet es sich in Kürbiskeimlingen (298); in Wickenkeimlingen (299); im Runkelrübensaft (300) und daher auch in der Runkelrübenmelasse (301).

Darstellung. Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem Quecksilberoxydnitrat gefällt. Der Quecksilberniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und eingedampft (298).

Das Amid krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; löst sich in ca. 25 Thln. Wasser von 16°, nicht in starkem Weingeist. Die wässrige Lösung ist optisch inaktiv (302); die Lösung in verdünnter Schwefel- oder Oxalsäure schwach rechtsdrehend (302, 303).

Kupfersalz, $Cu(C_5H_9N_2O_3)_2$, ist schwer löslich.

Glutimid, $C_5H_8N_2O_2$, $NH_2 \cdot C_3H_5 \langle {CO \atop CO} \rangle NH$, entsteht bei 4 bis 5stündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185 bis 195°, sowie aus Glutaminsäureäthylester und Ammoniak (293). — Es bildet schiefprismatische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung enthalten bei 15·5° 8·68 Thle.; und bei 18° 9·1 Thle. Imid.

Salze. Chlorhydrat, $C_5H_8N_2O_2 \cdot HCl$, Nadeln.

Silbersalz, $C_5H_7N_2O_2 \cdot Ag$, Krystallkörner.

Glutiminsäure, $C_5H_7NO_3$, entsteht neben Glutaminsäure, beim Kochen von Albumin mit Barythydrat (297).

α-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, $COOHCH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine Lösung von Glutaminsäure in

stark verdünnter Salzsäure bei 0° (304, 305); sie kann auch aus Rübenzuckermelasse gewonnen werden (306). — Sie krystallisirt, ist aber zerfliesslich und unbeständig; schon bei 100° giebt sie Wasser ab und geht in das Anhydrid über (307).

Salze. Calciumsalze, $Ca \cdot C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ und $Ca(C_5H_7O_5)_2$ (305).
Magnesiumsalz, $Mg \cdot C_5H_6O_5 + 4H_2O$.
Zinksalze, $Zn \cdot C_5H_6O_5 + 3H_2O$ und $Zn(C_5H_7O_5)_2$.
Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$.
Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6O_5$.

Das Anhydrid, $C_5H_6O_4$, bildet zerfliessliche Nadeln vom Schmp. 49 bis 50°; es geht beim Kochen mit Wasser oder besser mit Wasser und Carbonaten in Oxyglutarsäure und durch Jodwasserstoffsäure in Glutarsäure über.

Das Bariumsalz, $Ba(C_5H_5O_4)_2$, ist amorph; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

β-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, $OH \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot COOH)_2$, entsteht beim Eintragen von 900 bis 1000 Grm. 4proc. Natriumamalgams in eine mit 180 Grm. Soda neutralisirte Lösung von 100 Grm. roher Acetondicarbonsäure in 1200 Cbcm. Wasser von 0° im Kohlensäurestrome (308). — Sie bildet Nadeln vom Schmp. 95°, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Geht bei der Destillation im Vacuum und beim Kochen mit 60proc. Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid in Glutaconsäure über; bei 4stündigem Erhitzen mit der 8fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° entsteht Glutarsäure.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_5H_6O_5$.

Aethylester, $(C_2H_5)_2 \cdot C_5H_6O_5$, siedet unter 11 Millim. Druck bei 150° (309).

β-Oxymethylglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, $CH(OCH_3)(CH_2COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther, $(CH_2:CH \cdot CH_2)_2CH \cdot OCH_3$, mit Chamäleonlösung (310) in der Kälte. — Langsam erstarrender Syrup.

Salze. Bariumsalz, $Ba \cdot C_6H_8O_5$ (bei 100°).
Calciumsalz, $Ca \cdot C_6H_8O_5$ (bei 100°).
Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_6H_8O_5$.

Das Phenylhydrazid, $C_5H_6O_3(N_2H_2C_6H_5)_2$, wird beim Erhitzen der Säure mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin im Oelbade auf 120°, bis die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrt, erhalten. — Büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 234 bis 235°. Charakteristisch!

β-γ-Dioxyglutarsäure, $C_5H_8O_6$, $COOH \cdot CH(OH)CH(OH)CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Zusatz von Brom zu Glutaconsäure und Kochen der gebildeten β-γ-Dibromglutarsäure mit Wasser und Calciumcarbonat. — Sie bildet Nadeln (aus Wasser); sechsseitige, meist langgestreckte Tafeln (aus Alkohol); Wasser löst sie leicht, Alkohol schwieriger. Schmp. 155 bis 156°.

Das Kalksalz wird durch Verdampfen seiner Lösung nur als amorphe, gummiartige Masse erhalten. [Unterschied von der isomeren Säure (311).]

α-γ-Dioxyglutarsäure, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH_2CH(OH)COOH$, wird durch vierstündiges Erhitzen von Dioxypropenyltricarbonsäure auf 120° dargestellt. — Sie bildet Prismen oder Nadeln, die unter Abgabe von Wasser bei 106° zu erweichen beginnen. Wasser und Alkohol lösen sie leicht, Aether nicht.

Das Calciumsalz, $CaC_5H_6O_6 + 3H_2O$ (s. o.), bildet schwer lösliche Krystallkrusten, die bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlieren (311).

l-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, $COOH[CH(OH)]_3COOH$, entsteht bei der Oxydation von Sorbin (312), von Quercit (313) oder Rhamnose (314)

mit Salpetersäure (315). — Sie bildet mikroskopische Blättchen vom Schmp. 127°. Sie ist optisch aktiv; für eine 9·59proc. wässrige Lösung ist $[\alpha]_D^{20} = -22{\cdot}7°$ (316). Sie reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Salze. Kaliumsalz, $K_2C_5H_6O_7$, bildet monokline Tafeln oder Prismen; $[\alpha]_D = 9{\cdot}13$ bis 9·58°.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_5H_6O_7$ (bei 100°).

Calciumsalz, $Ca \cdot C_5H_6O_7 + 3H_2O$.

Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_6O_7 + H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6O_7$, schmilzt bei 173° unter Zersetzung.

i-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, $COOH \cdot \overset{(OH)}{\underset{H}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{(OH)}{C}} \cdot \overset{(OH)}{\underset{H}{C}} \cdot COOH$, entsteht bei 8stündigem Erhitzen auf 40° von 1 Thl. Xylose mit 2½ Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 (317, 318). — Sie bildet lange Tafeln (aus Aceton); schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther bei 152° unter Zersetzung. Wasser und heisser Alkohol lösen leicht, warmes Aceton schwerer, Chloroform und Aether fast gar nicht. Sie ist optisch inaktiv. Sie reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber unter Spiegelbildung ammoniakalische Silberlösung. Zeigt keine Neigung zur Lactonbildung. Die freie Säure wird durch Bleiacetat und Barytwasser aus ihrer Lösung gefällt; Bariumacetat giebt einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag; Silbernitrat fällt nur die neutralen Salze. Geht beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Glutarsäure über.

Salze. Neutrales Kaliumsalz, $K_2C_5H_6O_7 + 2H_2O$, ist ein allmählich krystallisirender Syrup; es bildet kleine, gut ausgebildete sechsseitige Tafeln oder Prismen. Giebt das Krystallwasser bei 130° ab.

Das Calciumsalz bleibt, wenn es aus der rohen Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und genügend viel Wasser angewandt wird, in der Siedehitze in Lösung; verwendet man aber reine Säure bei dem gleichen Versuch und nimmt selbst die 40fache Menge Wasser, so scheidet sich das Salz sofort ab, und die heiss filtrirte Mutterlauge enthält nur kleine Mengen desselben; dementsprechend ist denn auch das reine, krystallisirte Salz in Wasser ausserordentlich schwer löslich.

Das Phenylhydrazid bildet farblose Blättchen, die bei 175° sintern und bei 210° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

i-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, $COOH \cdot \overset{(OH)}{\underset{H}{C}} - \overset{(OH)}{\underset{H}{C}} - \overset{(OH)}{\underset{H}{C}} \cdot COOH$, erhält man durch Eindunsten einer Lösung von Ribonsäurelacton mit der 2½fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 auf dem Wasserbade (319). Der Rückstand wird mit Calciumcarbonat behandelt, und das Kalksalz mit Oxalsäure zerlegt. — Schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung geht die Säure in das Lacton über (Unterschied von der vorigen Säure!); sie ist optisch inaktiv; FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

Das Kaliumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden (Unterschied von der isomeren, inaktiven Säure).

Die Lactonsäure, $C_5H_6O_6$, bildet Nädelchen (aus Essigäther), die bei 160° erweichen und bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 170 bis 171° schmelzen (319). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, ziemlich schwer in Essigäther, nicht in Aether. Kalilauge bewirkt eine theilweise Ueberführung in Trioxyglutarsäure; Jodwasserstoff und Phosphor reduciren zu Glutarsäure.

α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4$, $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot COOH \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix}$, entsteht aus α-Methylacetglutarsäureester und concentrirtem, alkoholischem Kali (320); durch Reduction von Saccharon mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (321); durch Kochen von γ-Cyanvaleriansäure mit Natronlauge (322); beim Kochen von α-Methyloxyglutarsäure mit 5proc. Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor (323); bei der Oxydation von Campherphoron mit Chamäleon (324); beim Erhitzen von Isobutenyltricarbonsäureester mit Kalilauge und Abdampfen des Produktes mit Salzsäure (325).

Die Säure bildet bei 77 bis 78° schmelzende Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Die Verbrennungswärme ist pro Mol. zu 670·5 Cal. (326) gefunden worden.

Das Natriumsalz liefert bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid Methylthiophen.

δ-Oxy-α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, $COOH\cdot CH(CH_2OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht neben Anhydro-δ-Oxy-α-Methylglutarsäure, $C_6H_8O_4$, beim Eintragen von 4proc. Natriumamalgam in eine siedende Lösung von Nicotinsäure und Kalilauge. — Sie stellt ein zähes, krystallinisch erstarrendes Oel dar, das bei der Destillation in Anhydro-δ-oxy-α-Methylglutarsäure, ein öliges Anhydrid $C_5H_8O_2$ und eine Säure $C_5H_{10}O_3$ zerfällt (327).

Aethylester, $C_8H_{14}O_5$, $C_6H_9O_5\cdot C_2H_5$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure. — Dickes, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Oel, das unter 56 Millim. Druck bei 245 bis 247° siedet. Jodphosphor und Wasser führen in Jodäthyl und α-Methylglutarsäure über (327).

δ-Chlor-α-Methylglutarsäurediäthylester, $C_{10}H_{17}ClO_4$, $C_6H_7ClO_4(C_2H_5)_2$, entsteht neben dem vorigen Ester als in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Oel, das unter 60 Millim. Druck bei 184° siedet (327).

α-Methyloxyglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, $\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich Wasser abspaltet und in die Lactonsäure übergeht.

Salze. Silbersalz, $Ag_2\cdot C_6H_8O_5$, ist ein gelatinöser, wenig löslicher Niederschlag.

Bariumsalz, $Ba\cdot C_6H_8O_5 + 4H_2O$, stellt mikroskopische, in Wasser kaum lösliche Nadeln dar; verliert bei 100° 3½ Mol. H_2O.

Strontiumsalz, $Sr\cdot C_6H_8O_5 + H_2O$.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_6H_8O_5 + 7H_2O$, bildet Büschel von Nadeln (aus heissem Wasser).

Zinksalz, $Zn\cdot C_6H_8O_5$.

Lactonsäure, $C_6H_8O_4$, $\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\cdot C_2H_4\cdot CO$ (C und CO durch —O— verbunden), entsteht bei längerem Kochen von Isocapronsäure (328) oder Oxyisocapronsäure-Anhydrid mit Salpetersäure (329). — Sie bildet zerfliessliche Nadeln oder Prismen, die bei 60 bis 70° schmelzen und im Vacuum zwischen 200 bis 215° fast unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Jod und Natronlauge kein Jodoform (Unterschied von Lävulinsäure).

Beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat geht das Anhydrid leicht in die Säure über; dagegen wird es durch siedende rauchende Salpetersäure nicht verändert; rauchende Schwefelsäure bewirkt bei 100° Zerfall in Kohlenoxyd und Lävulinsäure.

Salze. Silbersalz, $Ag \cdot C_6H_7O_4$, wird durch Versetzen der Lactonsäure mit Silbercarbonat und Waschen des gewonnenen Salzes mit Aether erhalten. Leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz, $Ca(C_6H_7O_4)_2 + 4H_2O$ und $+ 5H_2O$.

Methylester, $CH_3 \cdot C_6H_7O_4$; Siedep. 252° (330).

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_6H_7O_4$; Siedep. 262° (330).

Nitril, $C_6H_7NO_2$, $CN \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_4 \cdot CO$ (O-Brücke zwischen C und CO), wird aus Lävulinsäure und Cyanwasserstoff gewonnen (330).

Darstellung: 100 Grm. Lävulinsäure werden mit 60 Grm. Cyankalium vermischt und nach 24 Stunden 80 Grm. Salzsäure zugefügt. Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand im Vacuum und schüttelt das bei 150 bis 180° Siedende mit Soda und Aether, dann verdunstet man das Lösungsmittel und bringt den Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren.

Das Nitril bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 31 bis 33°. Salzsäure verseift es leicht zu α-Methyloxyglutarsäure.

Amid, $C_6H_9NO_3$, $\frac{NH_2 \cdot CO}{CH_3} > C \cdot C_2H_4 \cdot CO$ (O-Brücke zwischen C und CO), entsteht beim Erhitzen des lactonsauren Ammoniaks (330). — Es bildet (aus Aether-Alkohol) bei 121 bis 124° schmelzende Krystalle.

β-Methylglutarsäure, Aethylidendiessigsäure, $C_6H_{10}O_4$, $CH_3CH(CH_2COOH)_2$, entsteht durch Condensation von Crotonsäureester mit Natriummalonsäureester und Verseifen des Produktes mit alkoholischem Kali (331) oder Salzsäure (332); sowie durch Kochen ihres Anhydrides mit Wasser.

Sie bildet glasglänzende, kurze Prismen oder dicke Tafeln vom Schmp. 85 bis 86°; ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Bei der Destillation spaltet sie Wasser ab und geht in das Anhydrid über.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_6H_8O_4$, ist ein in Wasser unlöslicher, pulvriger Niederschlag.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_6H_8O_4$ (bei 150°); krystallinisch; ziemlich leicht in Wasser löslich.

Bleisalz, $Pb \cdot C_6H_8O_4$, bildet kleine, trimetrische Nadeln.

Anhydrid, $C_8H_8O_3$, entsteht bei längerem Erwärmen von Malonsäure, Paraldehyd und Essigsäure-Anhydrid auf dem Wasserbade, sowie bei der Destillation von Aethylidendimalonsäure (333). — Es bildet feine Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 46° schmelzen und bei 282 bis 284° destilliren; löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und warmem Schwefelkohlenstoff, kaum in kaltem Wasser, nicht in Ligroïn.

Dibrom-β-Methylglutarsäure, $C_8H_8Br_2O_4$, entsteht aus β-Methylglutarsäure, Brom und Phosphor. — Sie bildet Krystalle vom Schmp. 151 bis 152°.

Diäthylester, $C_8H_6(C_2H_5)_2Br_2O_4$, aus Acetcrotonsäurediäthylester, Brom und Schwefelkohlenstoff bereitet, ist ein Syrup (335).

β-Methyloxyglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, $CH_3 \cdot C(OH)(CH_2COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von Methyldiallylcarbinol mit einer kalten 4proc. Chamäleonlösung (336). — Sie ist ein Syrup, der meist amorphe Salze liefert.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_6H_8O_5$, ist ein gelblicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Wasser zum Theil zersetzt, zum Theil beim Erkalten der Lösung krystallinisch abscheidet.

Calciumsalz, $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 110°).

Basisches Kupfersalz, $2Cu \cdot C_6H_8O_5 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Blättchen ab.

s-Dimethylglutarsäure, $C_7H_{12}O_4$, $CH_2[CH(CH_3)\cdot COOH]_2$, ist in zwei isomeren Formen, die als fumaroïde und malenoïde unterschieden werden, bekannt; erstere ist in Wasser schwer, letztere leicht löslich, so dass sie leicht getrennt werden können.

Beide Formen entstehen bei der Einwirkung von Methylenjodid auf α-Cyanpropionsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat und Erhitzen des Produktes mit Salzsäure (337); ferner beim Erhitzen von Dimethylcarboxyglutarsäure oder ihres Teträthylesters mit 50proc. Schwefelsäure (338, 339).

Die malenoïde Form wird erhalten aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester und Behandeln des Produkts mit Schwefelsäure (340, 341, 342); ferner aus Methacrylsäureester, Methylmalonsäureester und Natriumäthylat und Verseifen mit verdünnter Salzsäure (342); schliesslich aus Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester, Jodmethyl, Natrium und Alkohol und Verseifen mit alkoholischem Kali (343).

Fumaroïde Dimethylglutarsäure wird auch erhalten, wenn man das bei 95° schmelzende Anhydrid, $C_7H_{10}O_3$, (s. u.) mit wenig Wasser kocht und zur Lösung bringt (344, 342); beim Erkalten scheiden sich dann rasch lange, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 128° aus, die in Wasser viel schwerer löslich sind als die malenoïde Form. Sie bildet trikline Krystalle. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° erfolgt Uebergang in die

Malenoïde Dimethylglutarsäure, die kleine Prismen vom Schmp. 102 bis 104° bildet, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Ligroïn nicht löslich sind.

Die Silbersalze beider isomeren Säuren haben die Zusammensetzung $Ag_2\cdot C_7H_{10}O_4$.

Beide Formen werden beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in dasselbe

Anhydrid, $C_7H_{10}O_3$, übergeführt, welches aus Ligroïn in darin schwer löslichen Prismen vom Schmp. 95° krystallisirt.

Dibromanhydrid, $C_7H_8Br_2O_3$, $CH_3\cdot CBr\begin{cases} CH_2\cdot CBr\cdot CH_3 \\ CO\cdot O\cdot CO \end{cases}$, wird beim Eintropfen von 9·3 Grm. Brom in ein Gemisch von 2 Grm. malenoïde s-Dimethylglutarsäure und 0·4 Grm. rothem Phosphor (341) in sublimirbaren, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 95° (342) gewonnen.

β-Aethylglutarsäure, Propylidendiessigsäure, $C_7H_{12}O_4$, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot COOH)_2$ (333), entsteht beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Propionaldehyd und Eisessig. — Sie krystallisirt aus Chloroform in kleinen Prismen, die bei 66 bis 67° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform lösen leicht.

Methyläthylglutarsäure, $C_8H_{14}O_4$, $CH\cdot(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOH$, entsteht in zwei isomeren Modifikationen beim Erhitzen von Aethylisobutenyltricarbonsäuretriäthylester (340), sowie von Methyläthylcarboxylglutarsäure oder Methyläthyldicarboxylglutarsäure über ihren Schmelzpunkt (345).

Man trennt dieselben am besten so, dass man zu der concentrirten, wässrigen Lösung des Gemisches einen Krystall der hochschmelzenden Parasäure, die etwas schwerer in Wasser löslich ist, giebt, wobei diese der Hauptmenge nach auskrystallisirt.

Die **Parasäure** krystallisirt aus Wasser in fein verzweigten Nädelchen vom Schmp. 105°. Sie ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger in kaltem Wasser und Ligroïn, nicht in Schwefelkohlenstoff und Xylol.

Das Ammoniumsalz wird durch Calcium-, Strontium-, Barium-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Cadmiumsalzlösung nicht gefällt. Blei-, Silber-, Aluminiumsalzlösung erzeugen weisse Niederschläge; Eisenchlorid giebt eine hellbraune, flockige, Kupfersulfat eine grüne Fällung, während Zinksulfat erst in der Hitze einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, welcher sich in der Kälte wieder löst.

Die **Mesosäure** krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 61°; sie ist etwas leichter löslich als die Parasäure, verhält sich ihr im Uebrigen aber sehr ähnlich.

Trimethylglutarsäure, $C_8H_{14}O_4$, $COOH \cdot C \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)$ $COOH$, entsteht, neben Tetramethylbernsteinsäure, bei 6stündigem Erhitzen von α-Bromisobuttersäure mit Silberpulver auf 120 bis 130° (346, 347).

Darstellung: 3 Thle. α-Bromisobuttersäureester werden in einem ERLENMEYER'schen Kolben mit 2 Thln. bei 140° getrocknetem Silberpulver vermischt; das Gemisch wird 6 bis 10 Stunden im Paraffinbade auf 120 bis 130° unter jeweiligem Umrühren erhitzt. Dann wird der flüssige Theil des Reactionsproduktes abgegossen, der Rückstand mit Aether erschöpft. Die vereinigten Extrakte werden destillirt. Der zwischen 200 bis 250° übergehende Antheil wird in Portionen von 20 bis 30 Grm. mit dem gleichen Volum wässriger Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 vermischt und 100 Stunden auf 100° erhitzt.

Das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester Soda versetzt und mit Wasserdampf Bromäthyl und unveränderter Ester abgetrieben. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf die Tetramethylbernsteinsäure übergetrieben. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewinnt man die nicht flüchtige Trimethylglutarsäure.

Die Trimethylglutarsäure krystallisirt aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung in flachen Blättchen vom Schmp. 97°; sie ist in kaltem Wasser nicht unerheblich löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, wird sie von Schwefelkohlenstoff und Ligroïn weniger aufgenommen. Sie sublimirt unzersetzt und lässt sich bei raschem Erhitzen in kleinen Mengen destilliren. Bei längerem Kochen wird jedoch Wasser abgespalten und das

Anhydrid, $C_8H_{12}O_3$, erzeugt, welches auch beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid entsteht. Dasselbe bildet derbe, flache, atlasglänzende Nadeln (aus heissem Ligroïn), welche bei 95 bis 96° schmelzen und bei 262° destilliren. Geht durch Digestion mit Wasser oder Sodalösung leicht in die Säure über.

Trimethylglutarsäurediäthylester, $C_{12}H_{22}O_4$, $C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 230 bis 231° und hat bei 0° das spec. Gew. 1·012; bei 13·5° 1·0015.

Bromtrimethylglutarsäure-Anhydrid, $C_8H_{11}BrO_3$,

$$(CH_3)_2{:}C \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot CBr$$
$$\dot{C}O \cdot O \cdot \dot{C}O \quad ,$$

entsteht beim Eintröpfeln von 16 Grm. Brom in ein Gemisch von 6 Grm. Trimethylglutarsäure und 0·8 Grm. rothem Phosphor. — Es bildet seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 114°, ist sublimirbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln — ausser Wasser und Ligroïn — leicht löslich. Trägt man es in eiskalte Kalilauge ein, säuert nach dem Auflösen unter Vermeidung von

Erwärmung an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten das durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Wasseraufnahme entstandene

Lacton der Oxytrimethylglutarsäure,

$$C_8H_{12}O_4, \quad \begin{array}{l}(CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3 \\ \quad\quad\; CO\cdot O \quad COOH\end{array}$$

(347), in sublimirbaren, wasserhellen, gut ausgebildeten, derben Krystallen vom Schmp. 103 bis 104°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroïn.

Silbersalz, $C_8H_{11}AgO_4$, ist ein schweres, weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

Diäthylglutarsäure, $C_9H_{16}O_4$, $CH_2[CH(C_2H_5)COOH]_2$, entsteht beim Erhitzen von Diäthyldicarboxylglutarsäuretetäthylester mit 70proc. Schwefelsäure oder der Diäthyldicarboxylglutarsäure über ihren Schmelzpunkt. — Sie bildet bei 63° schmelzende, in Aether sehr leicht lösliche Krystalle (338).

s-Methylpropylglutarsäure, $C_9H_{16}O_4$, $CH_3\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot COOH$ (348), entsteht in zwei Formen beim Erhitzen von Propylisobutenyltricarbonsäure auf 168°. Die Trennung derselben ist sehr schwierig.

Die α-Säure bildet bei 44 bis 52° schmelzende Nadeln; sie geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 270° in die

β-Säure über, die schneeweisse, undeutliche Aggregate vom Schmp. 101 bis 102° bildet.

Dipropylglutarsäure, $C_{11}H_{20}O_4$, $CH_2\cdot[CH(C_3H_7)\cdot COOH]_2$, entsteht beim Erhitzen von Dipropyldicarboxylglutarsäure über den Schmelzpunkt oder ihres Aethylesters mit 70proc. Schwefelsäure (338). — Sie bildet Nadeln (aus Aether), die gegen 89° schmelzen.

β-Chloroxyisopropylglutarsäure, $C_8H_{13}ClO_5$, $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CCl(CH_2\cdot COOH)_2$, entsteht als Monoäthylester $C_8H_{12}(C_2H_5)ClO_5$ bei Digestion von Acetonchloroform, Acetessigester und Natriumäthylat auf dem Wasserbade als bei 175 bis 178° siedendes Oel (349).

Acetylglutarsäure, $C_7H_{10}O_5$, $CH_3\cdot CO\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht als Diäthylester $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ aus Natriumacetessigester und β-Jodpropionsäureester (351) oder α-Brompropionsäureester (352). — Siedep. 271 bis 272° bezw. unter 11 Millim. Druck bei 162°; spec. Gew. = 1·0505 bei 15·5/17·5°; = 1·07115 bei 20°/4°. Alkoholisches Kali spaltet in Essigsäure und Glutarsäure; kochende Salzsäure erzeugt Kohlendioxyd und γ-Acetobuttersäure.

β-Acetylglutarsäure, $C_7H_{10}O_5$, $COOH\cdot CH_2\cdot CH\cdot(C_2H_3O)\cdot CH_2\cdot COOH$ entsteht beim Erhitzen von α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure auf 160°. — Sie bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 109° (353).

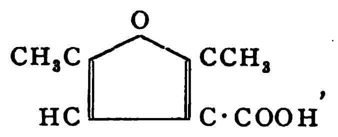
Silbersalz, $Ag_2\cdot C_7H_8O_5$, ist ein Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallisirt.

αβ-Diacetylglutarsäure, $C_9H_{12}O_6$, $COOH\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3CO).CH(CH_3CO)COOH$, entsteht als Diäthylester, $C_9H_{10}(C_2H_5)_2O_6$, aus Bromlävulinsäurediäthylester und Natriumacetessigester. — Dieselbe ist flüssig und siedet unter 140 Millim. bei 240 bis 250° nicht ohne Zersetzung. Mit Ammoniak entsteht Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester (350).

Methylacetglutarsäure, $C_8H_{12}O_5$, $CH_3\cdot CO\cdot C\cdot(CH_3\cdot COOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht als Diäthylester, $C_8H_{10}(C_2H_5)_2\cdot O_5$, aus Natriummethylacetessigester und β-Jodpropionsäureester (351). — Siedep. 280 bis 281°. Spec.

Gew. = 1·043 bei 20°/17·5°; alkoholisches Kali spaltet in Essigsäure und α-Methylglutarsäure.

Pyrotritarsäure, Uvinsäure, Dimethylfurfurancarbonsäure, $C_7H_8O_3$,



entsteht bei schneller Destillation von Weinsäure (354); beim Kochen von Brenztraubensäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Barytwasser (355); beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat; bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure (356) und von Methronsäure (357); als Aethylester entsteht sie beim Erwärmen von Acetonylacetessigester mit rauchender Salzsäure (358).

Darstellung: 1 Thl. Brenztraubensäure wird mit 2 Thln. Essigsäure-Anhydrid und 1 Thl. Natriumacetat 3 Stunden lang auf 140° erhitzt, das Produkt in Wasser gegossen, und bis zum Verschwinden des Oels mit Soda gekocht; man filtrirt und fällt durch verdünnte Schwefelsäure die Pyrotritarsäure (359).

Die Pyrotritarsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus Aether in kurzen, dicken Säulen vom Schmp. 135°, sublimirt bereits unterhalb des Schmelzpunktes, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaltes Wasser nimmt sie fast gar nicht auf; dagegen löst sie sich in 400 Thln. siedenden Wassers, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether.

Chromsäuregemisch oxydirt zu Kohlendioxyd und Essigsäure; Salpetersäure zu Kohlendioxyd und Oxalsäure.

Phosphorpentachlorid liefert ein Chlorid, das durch Wasser in Salzsäure und Uvinsäure zerlegt wird; bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr entsteht $C_7H_6Cl_2O_2$ (365). Schmelzendes Aetzkali (360), Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid bei 170° und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung; ebenso Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Bei der trockenen Destillation entsteht α-Dimethylfurfuran und Uvinon, $C_{14}H_{12}O_4$ (365).

Bei 1½stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160° entsteht Acetonylaceton (361).

Erwärmt man etwas Pyrotritarsäure mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure, und fügt dann 6 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kirschrothe Färbung (362).

Salze (363, 364, 365). Natriumsalz, $NaC_7H_7O_3 + 2H_2O$.

Bariumsalz, $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$ (363) $+ 4H_2O$ (364).

Calciumsalz, $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$.

Zinksalz, $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$, bildet Drusen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind, als in heissem. (Charakteristisch!)

Silbersalz, $Ag·C_7H_7O_3$, bildet kleine Prismen.

Methylester, $C_7H_7O_3·CH_3$, entsteht bei der trockenen Destillation des Silbersalzes der Carbopyrotritarmethylestersäure und wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt; man erhält es auch aus pyrotritarsaurem Silber und Jodmethyl. — Oel vom Siedep. 192°; 198° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) (366)

Aethylester, $C_7H_7C_3C_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz der Säure und Aethyljodid; aus Diacetsuccinsäureester, sowie bei der Destillation des Silbersalzes der Carbopyrotritaräthylestersäure in Portionen zu höchstens 5 Grm. (366). Oel von betäubendem Anisgeruch; Siedep. 208° unter 756 Millim. Druck; 214°

(Quecksilberfaden ganz in Dampf); schwerer als Wasser. Geht bei der Verseifung in Pyrotritarsäure über.

Tetrabrompyrotritarsäure, $C_7H_4Br_4O_3$ (367, cf. 362), entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf trockene Pyrotritarsäure bei 15°. — Sie bildet derbe, weisse Krystalle vom Schmp. 161 bis 162°; aus Benzol krystallisirt sie in klaren, gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die Benzol enthalten und nach kurzer Zeit verwittern. Löst man die Säure in heissem Chloroform und setzt Ligroïn hinzu, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung langer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln oder Spiesse, die an der Luft unter Abgabe von Chloroform rasch undurchsichtig werden; lässt man die Chloroform haltenden Krystalle in der Mutterlauge 1 bis 2 Tage stehen, so verwandeln sie sich vollständig in grosse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Die Salze sind unbeständig. Soda, Anilin und Phenylhydrazin entziehen der Säure das Brom. Kocht man eine alkoholische Lösung der Säure mit berechneten Mengen Jodkalium und molekularem Silber, so entsteht eine amorphe Säure.

Natriumamalgam regenerirt Pyrotritarsäure.

Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid, $C_7H_4Br_8O_3$, entsteht beim Eintragen von Tetrabrompyrotritarsäure in trockenes, überschüssiges Brom. — Prismen, welche bei 179 bis 180° unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heissem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Wird durch Natriumamalgam zu Pyrotritarsäure reducirt.

Pentabrompyrotritarsäure, $C_6H_2Br_5 \cdot OCOOH$, entsteht beim Erhitzen von Tetrabrompyrotritarsäure mit Brom auf 100°. — Glänzende Krystalle, die bei 190° erweichen und bei 197° schmelzen. Ausser in Wasser und Ligroïn ist die Säure in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

Methyluvinsäure, $C_8H_{10}O_3$, entsteht beim Erhitzen von Methylmethron-säure auf 240 bis 250°. — Schmp. 98°; flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und $C_7H_{10}O$ (368).

Salze. Bariumsalz, $(C_8H_9O_3)_2Ba + 4H_2O$, rhombische Krystalle.
Calciumsalz, $Ca(C_8H_9O_3)_2 + 4H_2O$; Tafeln.
Silbersalz, $Ag \cdot C_8H_9O_3$, Prismen.
Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_8H_9O_3$, Siedep. 218 bis 219°.

Phenuvinsäure, $C_{12}H_{10}O_3$, wird durch Erhitzen von Phenylmethronsäure erhalten; sie bildet lange Nadeln vom Schmp. 144 bis 145°, die in heissem Wasser schwer, in kaltem nicht löslich sind (369).

Salze. Bariumsalz, $Ba(C_{12}H_9O_3)_2 + H_2O$.
Calciumsalz, $Ca(C_{12}H_9O_3)_2 + 2H_2O$.
Silbersalz, $Ag \cdot C_{12}H_9O_3$, amorph.

Carbopyrotritarsäure, Carbuvinsäure, Dimethylfurfurandicarbonsäure, $C_8H_8O_5$,

O
$H_3C \cdot C$ — $C \cdot CH_3$
$HOOC \cdot C$ — $C \cdot COOH$

, entsteht bei längerem Kochen des Diacetbernsteinsäurediäthylesters mit verdünnter Schwefelsäure (356). — Sie krystallisirt in kleinen Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 230 bis 231°,

ist fast unlöslich in kaltem Wasser; Alkohol und Aether lösen leicht. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure; beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und Bernsteinsäure.

Salze. Natriumsalz, $Na \cdot C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?), lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol.
Bariumsalz, $Ba(C_8H_6O_5)$ (370) $+ \frac{1}{2} H_2O$ (364).
Calciumsalz, $Ca \cdot C_8H_6O_5$ (364).
Silbersalze, $Ag \cdot C_8H_7O_5$ und $Ag_2 \cdot C_8H_6O_5$.

Monomethylester, $C_9H_{10}O_5$, $C_8H_7O_5 \cdot CH_3$, entsteht aus dem Dimethylester beim Stehen mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur. — Schmp. 129°. Unzersetzt destillirbar.

Silbersalz, $C_9H_9Ag.O_5$, giebt bei der Destillation Pyrotritarsäuremethylester (s. o.) (366).

Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_5$, $C_8H_6O_5(CH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von neutralem carbopyrotritarsaurem Silber mit Jodmethyl auf 100°. — Schmp. 63 bis 64°; Siedep. 258°; 266° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren. Alkoholisches Kali verseift zu Carbopyrotritarsäure.

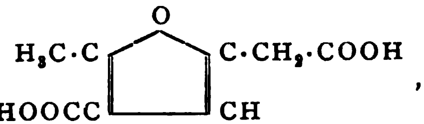
Methyläthylester, $C_{11}H_{14}O_5$, $C_8H_6O_5(CH_3)(C_2H_5)$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz des Monomethylesters und von Jodmethyl auf das Silbersalz des Monoäthylesters. — Schweres Oel, das bei 268°, 276·5° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) destillirt. Zeigt blaue Fluorescenz. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Monomethyl- und Monoäthylester.

Aethylester, $C_{10}H_{12}O_5$, $C_8H_7O_5(C_2H_5)$, entsteht bei längerem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester für sich oder bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; ferner durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf den Diäthylester oder auf Diacetbernsteinsäureester bei Zimmertemperatur, und endlich aus saurem carbopyrotritarsaurem Silber und Jodäthyl. — Glänzende Krystalle, die beim Waschen mit Wasser ihren Glanz verlieren. Schmp. 83°. Unzersetzt destillirbar. Fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich ohne Zersetzung in Soda und verdünnter Natronlauge. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol und Pyrotritarsäure.

Salze. Silbersalz, $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_5$; zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäureäthylester (366).
Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}O_5)_2Ba + 4H_2O$ (364).
Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_5)_2Ca + 3H_2O$ (364).

Diäthylester, $C_{12}H_{16}O_5$, $C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$, wird bei mehrstündigem Stehen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Vitriolöl oder beim Erwärmen desselben mit concentrirter Phosphorsäure erhalten (370). — Er stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, geruchloses Oel dar, das unter 735 Millim. Druck bei 275·5°; 284° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) siedet. Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu Carbopyrotritarsäure; wässrige Salzsäure verwandelt ihn glatt in den Monoäthylester.

Methronsäure, Pyrotritarcarbonsäure, $C_8H_8O_5$,



(371) wird als Monoäthylester durch Condensation von Acetessigester und Bernstein-

säure (372) gewonnen: $C_6H_{10}O_3 + C_4H_6O_4 = C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Ferner entsteht sie durch Einwirkung von Glyoxal auf Acetessigester (373, 374). — Sie bildet Krystalle vom Schmp. 199 bis 200°; breite Nadeln vom Schmp. 204 bis 205° (375). Darüber hinaus erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure. Vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu der bei 211 bis 212° schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_4$.

Salze. Bariumsalz, $Ba \cdot C_8H_6O_5$.
Calciumsalz, $Ca \cdot C_8H_6O_5 + 2$ und $2\frac{1}{2}H_2O$ und $Ca(C_8H_7O_5)_2$.
Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_8H_6O_5$.

Monoäthylester, $C_{10}H_{12}O_5$, $C_8H_7O_5(C_2H_5)$, entsteht durch Erhitzen von Acetessigester mit Bernsteinsäure auf 100°. — Er bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 75·5 bis 76°, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Wird von Barytwasser zu Methronsäure verseift.

Salze. Silbersalz, $Ag \cdot C_{10}H_{11}O_5$.
Bariumsalz, $Ba \cdot (C_{10}H_{11}O_5)_2 + 2H_2O$.
Kupfersalz, $Cu(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 2H_2O$.
Phenylhydrazon, $C_{16}H_{18}N_2O_4$; Nadeln vom Schmp. 133 bis 134°.

Diäthylester, $C_{12}H_{14}O_5$, $C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$; Siedep. 300 bis 305°.

Methylmethronsäure, $C_9H_{10}O_5$ (368), entsteht durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Acetessigester, brenzweinsaurem Natrium und Acetanhydrid und Verseifen des Reactionsproduktes mit Barytwasser. — Nädelchen oder Prismen (aus heissem Wasser) vom Schmp. 198°. Zerfällt beim Erhitzen auf 240 bis 250° in Kohlendioxyd und Methyluvinsäure (s. o.).

Salze. Bariumsalz, $Ba \cdot C_9H_8O_5 + 2H_2O$.
Calciumsalz, $Ca \cdot C_9H_8O_5 + 3H_2O$.
Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_9H_8O_5$.

Monoäthylester, $C_{11}H_{14}O_5$, $C_9H_9O_5(C_2H_5)$, ist ein Syrup.

Salze. Bariumsalz, $Ba \cdot (C_{11}H_{13}O_5)_2 + H_2O$.
Calciumsalz, $Ca(C_{11}H_{13}O_5)_2 + 2H_2O$.
Silbersalz, $Ag \cdot C_{11}H_{13}O_5$.

Diäthylester, $C_{13}H_{18}O_5$, $C_9H_8O_5(C_2H_5)_2$, siedet bei 279 bis 280°.

Phenythronsäure, $C_{13}H_{10}O_5$ (369), entsteht beim Erhitzen von Benzoylessigester, bernsteinsaurem Natrium und Acetanhydrid als Monoäthylester, der durch Verseifen mit Barytwasser die Säure liefert. — Sie bildet lange, seideartige Nadeln aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Phenuvinsäure.

Salze. Calciumsalz, $Ca \cdot C_{13}H_8O_5 + 3H_2O$.
Bariumsalz, $Ba \cdot C_{13}H_8O_5 + H_2O$; amorph.
Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{13}H_8O_5$.

Monoäthylester, $C_{15}H_{14}O_5$, $C_{13}H_9O_5(C_2H_5)$, krystallisirt in kurzen Nadeln; ist schwer löslich in Wasser. Schmp. 112·5°.

Salze. Calciumsalz, $Ca \cdot (C_{15}H_{13}O_5)_2 + 3H_2O$.
Bariumsalz, $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2 + H_2O$.
Silbersalz, $Ag \cdot C_{15}H_{13}O_5$; amorph.

Diäthylester, $C_{17}H_{18}O_5$, $C_{13}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Schmp. 45·5°. Geht bei vorsichtigem Behandeln mit alkoholischem Kali in den Monoäthylester über.

AHRENS.

Wismuth.*) Geschichtliches. Die älteste sichere Nachricht über das Wismuth stammt aus dem 15. Jahrhundert. Zwar wird der Name Marcasita schon viel früher erwähnt, hatte aber damals eine höchst unbestimmte Bedeutung und wurde für jedes erzführende, glänzende Mineral angewandt. Des Wismuths als eines metallischen Körpers gedenkt zuerst BASILIUS VALENTINUS in seinem letzten Testament mit den Worten: Das Antimonium gehört zwischen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder Magnesia unter und zwischen das Zinn und Eisen. Weiter behauptet er, das Wismuth wirke auf die Wünschelruthe wie das Zinn, und in seinen Schlussreden erklärt er: Wismuth oder Marcasit ist des Jovis Bastard (das dem Zinn entsprechende Halbmetall). In den folgenden Jahrhunderten nennt PARACELSUS den »Wisemat« unter den Halbmetallen, AGRICOLA bezeichnet das Wismuth als *bisemuthum* oder auch als *plumbum cinereum*; er erklärt es für ein wahres Metall und berichtet, dass man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. LIBAVIUS (um 1600) verwechselt es mit dem Spiessglanzmetall, LEMERY 1675 in seinem *cours de chymie* mit dem Zink. In seinem *dictionnaire universel des drogues simples* (1698) meinte LEMERY, das Wismuth werde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich bereitet, und diese Ansicht erhielt sich bei Einigen so lange, dass noch 1754 J. G. H. v. JUSTI behauptet, aus Arsenik, Zinn, Weinstein und Salpeter könne man Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte POTT 1739 genauer kennen. Zugleich mit ihm untersuchte es 1739 der Sohn J. GEOFFROY's, welcher beweisen wollte, dass Blei und Wismuth ganz ähnliche Körper seien, wobei er sich darauf stützte, dass beide Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, dass man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. s. w. BERGMANN hauptsächlich lehrte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen (1). Früher gewann man das Wismuth nur als Nebenprodukt bei der Darstellung der Schmalte, grössere Bedeutung gewann es erst seit der Entdeckung der leicht flüssigen Wismuthlegirungen und der Verwendbarkeit einiger seiner Verbindungen zu medicinischen Zwecken.

*) 1) KOPP, Gesch. der Chemie 4, pag. 110. 2) BOLLEY, Chem. Technologie 7. Bd. 3) Ber. 12, pag. 1723. 4) POGG. Ann. 76, pag. 564. 5) GRAHAM-OTTO, Anorgan. Chem., 5. Aufl. 2. Abthlg., pag. 606. 6) Ber. 9, pag. 76. 7) Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 309. 8) Journ. f. pr. Chem. 23, pag. 75. 9) HOFMANN's Ber. über die Entwicklung der chemischen Ind. 1, pag. 960. 10) PATERA, DINGL. polyt. Journ. 164, pag. 394. 11) VOGEL, DINGL. polyt. Journ. 167, pag. 187. 12) DINGL. polyt. Journ. 190, pag. 731. 13) CARNOT, Compt. rend. 78, pag. 169 u. DINGL. polyt. Journ. 211, pag. 347. 14) MÉHU, DINGL. polyt. Journ. 211, pag. 187. 15) Proc. R. Soc. 43, pag. 172. 16) Bull. soc. chim. (3) 9, pag. 465. 17) Journ. f. pr. Chem. (2) 44, pag. 23. 18) SCHMIDT, Lehrb. d. pharm. Chem. 1, pag. 410. 19) Ber. 12, pag. 2386. 20) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, pag. 498. 21) Ber. 23, pag. 943. 22) POGG. Ann. 77, pag. 143. 23) Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Heft 5. 24) Journ. f. pr. Chem. 96, pag. 183. 25) TRIEBE, Chem. Soc. Journ. 6, pag. 71; Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 350; BÖTTGER, DINGL. polyt. Journ. 212, pag. 441. 26) LÜDEKING, Ann. Phys. Chem. N. F. 34, pag. 21. 27) POGG. Ann. 96, pag. 494. 28) KAYSER, Ber. 2, pag. 309. 29) MATTHIESEN, POGG. Ann. 110, pag. 24. 30) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 26. 31) LÜDEKING, POGG. Ann. 34, pag. 21. 32) F. HÉRARD, Compt. rend. 108, pag. 293. 33) FARADAY, POGG. Ann. 76, pag. 144. 34) Chem. News 20, pag. 32. 35) POGG. Ann. 20, pag. 283. 36) CARNELLY u. WILLIAMS, Ber. 12, pag. 1360. 37) Journ. pr. Chem. 27, pag. 209. 38) Compt. rend. 40, pag. 769. 39) POGG. Ann. 82, pag. 303. 40) Ann. chim. phys. 1859, Bd. 55, pag. 176. 41) Arch. des Soc. Phys. et Nat. 1883, pag. 10. 42) Journ.

Vorkommen.

Das Wismuth gehört zu den selteneren Elementen, und zwar findet es sich meist in gediegenem Zustande eingesprengt auf Kobalt-, Nickel- und Silbergängen im Uebergangsgebirge im Granit, Gneiss und Glimmerschiefer. Die Hauptfundstätte für Wismutherze in Europa ist das sächsische Erzgebirge und zwar speciell Schneeberg, wo dieselben auf den dortigen Kobaltgruben abgebaut werden. Das sächsische Erzgebirge weist ausserdem noch eine grosse Anzahl weniger wichtiger Lagerstätten auf, wie Johanngeorgenstadt, Schwarzenberg, Annaberg, Joachimsthal, Marienberg, Altenberg, Zinnwald (2). In Deutschland findet es sich ausserdem noch in Hessen zu Biber, im Schwarzwald zu Wittichen, in Thüringen zu Friedrichsroda und Schweina und im Harz zu Hasserode. Ausserhalb Deutschlands in Schweden [Greyers Klack, Riddarhyttan, Norberg-Grube in Wermland (3)], Norwegen (Modum, Drammen, Gjellebäck), Banat (Orovicza), Ungarn (Rezbanya), Frankreich (Saint Angel und Meymac im Département de la Corrèze), England (Penrance, Redrouth). In neuerer Zeit sind auch Wismutherze aus Amerika in den Handel gebracht worden, so aus Bolivien, wo sie sich auf $\frac{4}{5}$ der Höhe des Illimani und in den Minen von Tarna, Chorolque, Oruro, Guaina Potosi, Sorata finden, ferner aus Chesterfield County in Süd-Carolina (4), aus Chile (Cerro Blanca), Peru (Marocochu), Mexico (San Luis Potosi, Guanaxato und Aguascalientes). Auch in Australien (Balsannah und Neusüdwales) finden sich Wismutherze (4), doch kommen alle diese Fundorte gegenüber den sächsischen Wismutherzlagern kaum in Betracht.

In seinen Verbindungen kommt das Wismuth am häufigsten als Wismuthocker, (Bi_2O_3), vor, seltener als Wismuthglanz, (Bi_2S_3); noch spärlicher sind die Mineralien Tellurwismuth, Bi_2Te_3, Kupferwismuthglanz, $Cu_6Bi_2S_4$, Bleibismutit, $Pb_2Bi_2S_5$, Wismuthkupferblende, $Cu_6Bi_2S_6$, Wismuthbleikupferblende, $(PbCu_2)_3Bi_2S_6$, Bismutit $3(BiO)_2CO_3 + 2Bi(OH)_3 + 3H_2O$, Pucherit, $BiVO_4$, Kieselwismuth, $Bi_4(SiO_4)_3$ (5), Galenobismuthit, PbS,Bi_2S_3 (3). Ein Mineral der Zusammensetzung, $(NiCoFe)(AsBi)_3$, befindet sich im Glasgower Universisätsmuseum (6). In geringer Menge

---

Chem. Soc. v. Ber. 23, pag. 948. 43) Ber. 23, pag. 945. 44) Ber. 22, pag. 726 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 269. 45) THALÉN, Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 220; vergl. auch VOGEL, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, pag. 48. 46) MICHAELIS, Ber. 20, pag. 54. 47) A. DITTE u. R. METZNER, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 389. 48) PRELINGER, Monatshefte 1893, pag. 369. 49) JACQUELAIN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 1. 50) HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. chem. soc. 62, pag. 888. 51) Proc. Chem. soc. 1892, pag. 145 u. Journ. chem. soc. 62, pag. 888. 52) Proc. R. Soc. 52, pag. 11. 53) WEBSTER, D. R. Pat. 29020. 54) Chem. News 40, pag. 71. 55) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 75 u. CL. WINKLER, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 298; vergl. auch KAYSER, Ber. 2, pag. 309. 56) SCHNEIDER, POGG. Ann. 96 u. Journ. pr. Chem. 96, pag. 494 u. v. WERTHEIM, POGG. Ann. 57, pag. 481 57) MARX, SCHW. J. 58, pag. 464. 58) CL. WINKLER, Journ. f. analyt. Chem. 13, pag. 370. 59) JOANNIS, Compt. rend. 114, pag. 585. 60) DALCHÉ u. VILLEJEAN (Arch. gén. de méd. 7, Sér. 20, pag. 129); H. MEYER (Archiv f. exper. Path. 20, pag. 40), ISRAËL (Inaug. Dissert., Berlin 1884). 61) POGG. Ann. 63, pag. 55. 62) POGG. Ann. 96, pag. 130. 63) POGG. Ann. 107, pag. 596. 64) P. MUIR, Ber. 9, pag. 75. 65) Ber. 16, pag. 39. 66) Chem. soc. Journ. 1881, pag. 21. 67) MUIR, Chem. Soc. Journ. 1, pag. 144. 68) Chem. Soc. Journ. 33, pag. 281. 69) Zeitschr. anorg. Chem. 2, pag. 4. 70) AUG. VOGEL, Neues Repert. f. Pharm. 22, pag. 471. 71) H. CAUSSE, Compt. rend. 112, pag. 1220 u. 113, pag. 547. 72) MERZ u. WEITH, Ber. 13, pag. 210. 73) Journ. f. pr. Chem. (2) 12, pag. 269. 74) JACQUELAIN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 8. 75) THOMSON, Ber. 16, pag. 39. 76) SMITH, Ber. 12, pag. 1421.

findet sich das Wismuth auch in vielen Blei-, Silber- und Kupfererzen, sowie in den aus letzteren gewonnenen Metallen. Nach THÜRACH (7) und SCHNEIDER (8) ist das natürlich vorkommende Wismuth stets von Silber begleitet.

Die jährliche Wismuthproduction beläuft sich auf etwa 25000 Kgrm., wovon auf die sächsischen Blaufarbenwerke 18000 Kgrm.,

Freiberg	2500	Kgrm.,
England	2500	„
Johanngeorgenstadt	1500	„
Altenberg	500	„

entfallen (9).

Gewinnung des Wismuths.

Früher pflegte man das Wismuth aus seinen Erzen ohne weitere Verarbeitung nur durch einfaches Ausschmelzen bei niederer Temperatur — Aussaigern — zu gewinnen, indem man dieselbe in geneigt liegenden, gusseisernen Röhren erhitzte und das abfliessende Wismuth sammelte. Hierbei gewann man natürlich nur das in den Erzen vorhandene gediegene Wismuth, während Oxyd und Sulfid mit einem Rest des Metalls in den Rückständen verblieben. Die kobaltreichen Rückstände wurden dann auf Smalteglas verschmolzen, wobei das Wismuth sich unter der entstehenden Kobaltspeise ansammelte und wiederum durch Saigerung von dieser getrennt wurde. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten in Schneeberg befinden, und welche als die Hauptproducenten für Wismuth zu betrachten sind, kommen jedoch heute die Wismutherze zur direkten und vollkommenen Verhüttung. Zu diesem Behufe werden dieselben zunächst einem Röstprocess unterworfen und dann in den Häfen der Smalteglasöfen mit Eisen, Kohle und Schlacken verschmolzen. Die reducirte Masse scheidet sich hierbei unter der Schlacke in zwei scharf getrennte Schichten, von denen die untere aus Wismuth, die obere aus Kobaltspeise (Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen) besteht. Sobald letztere erstarrt ist, lässt man das länger flüssig bleibende Wismuth abfliessen. Um das so gewonnene Rohwismuth von kleinen Mengen beigemengten Eisens, Kobalts, Nickels, Bleis, Arsens u. s. w. zu befreien, wird dasselbe noch einem Reinigungsprocess unterworfen, indem man es auf einer schwach geneigten Eisenplatte aussaigert. Das Arsen wird hierbei grösstentheils verflüchtigt, während die übrigen Verunreinigungen im Wesentlichen als »Gekrätz« auf der Eisenplatte zurückbleiben. Das so gereinigte Wismuth kommt in Barren von 10 bis 12 Kgrm. in den Handel, welche auf der Unterseite das Wappen der sächsischen Werke tragen.

77) ENGEL, Compt. rend. 106, pag. 1797. 78) Journ. pr. Chem. 14, pag. 10. 79) POGG. Ann. 64, pag. 237. 80) POGG. Ann. 106, pag. 145 u. RAMMELSBERG, Chem. Abhandl. 1888. 81) Amer. Chem. Journ. 14, pag. 164. 82) Amer. Chem. Journ. 14, pag. 81. 83) EL. FIEED, Journ. chem. soc. 63, pag. 540. 84) Journ. chem. soc. 1883, pag. 289. 85) POGG. Ann. 107, pag. 599. 86) SERULLAS, Ann. chim. phys. T. 38, pag. 323; R. WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 599; P. MUIR, Ber. 9, pag. 75 u. 951. 87) Chem. Soc. Journ. 1876, 1, pag. 144 u. Chem. News 32, pag. 277. 88) R. WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 599 u. P. MUIR, Ber. 9, pag. 951. 89) V. MEYER u. KRAUSE, Ann. 264, pag. 122. 90) P. MUIR, HOFFMEISTER u. ROBBS, Chem. soc. 1881, pag. 21. 91) CAVAZZI u. TIVOLI, Gazz. chim. 21, 2, pag. 306. 92) BERTHELOT, Journ. de Pharm. 14, pag. 616 u. RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 166. 93) R. WEBER, POGG. Ann. 107, pag. 600. 94) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 166, ARPPE, POGG. Ann. 64, pag. 237; B. S. GOTT u. P. MUIR, Chem. Soc. 1888, pag. 137. 95) Chem. Soc. 1882, pag. 4. 96) B. S. GOTT u. P. MUIR, Chem. Soc. 1888, pag. 137. 97) ARPPE, POGG. Ann. 64, pag. 237. 98) CH. ASTRE, Compt. rend. 110, pag. 1137. 99) Ders., Compt. rend. 110, pag. 525. 100) A. WELKOW, Ber. 7, pag. 804. 101) Journ. f. Pharm. 14, pag. 616. 102) POGG. Ann. 99, pag. 470. 103) J. W. RETGERS, Zeitschr. anorgan. Chem. 3, pag. 343. 104) OTTO, Ausmittelung der Gifte. 105) POGG. Ann. 111, pag. 240. 106) GOTT u. P. MUIR, Chem. Soc. 1888, pag. 137. 107) P. MUIR, HOFFMEISTER u. ROBBS, Chem. Soc. 1881, pag. 21. 108) H. v. HELMONT, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, pag. 143. 109) BERZELIUS, Lehrbuch d. Chem., 4. Aufl., 3. Bd., pag. 324. 110) KASTNER's Archiv 23,

Auf den Freiberger Hütten, wo wismuthhaltige Blei- und Silbererze verarbeitet werden, unterbricht man den Abtreibeprocess vor der vollständigen Oxydation des Bleis, sobald das auf dem Treibherde restirende Metall etwa 80 Proc. Silber enthält. Die weitere Verarbeitung dieser Blei-Wismuth-Silberlegirung geschieht auf kleinen, mit Mergel ausgekleideten Herden. Ein Theil des Wismuths und Bleis wird als Oxyd vom Herde aufgesogen, der Rest des Wismuths fliesst als Oxyd (Glätte) ab. Glätte und Herdmasse werden hierauf fein gepulvert und in Steinguttöpfen mit Salzsäure extrahirt, wobei das Wismuthoxyd und wenig Bleioxyd in Lösung gehen, während die Hauptmasse des Bleis und das Silber im Rückstande bleiben. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Klären in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Wismuthoxychlorid gesammelt und noch zweimal in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, um den Rest von Blei und Eisen zu entfernen. Das so gereinigte Wismuthoxychlorid wird schliesslich unter Zuschlag von Holzkohle, Soda und Glas in bedeckten eisernen Tiegeln im Windofen reducirt und in Barren mit der Marke Saxonia gegossen (2).

In Altenberg in Sachsen, wo wismuthhaltige Zinnerze zur Verarbeitung gelangen, wird das Wismuth in ähnlicher Weise gewonnen, indem man die gerösteten Erze mit Salzsäure auszieht und die salzsaure Lösung in Wasser giesst.

In Joachimsthal in Böhmen wurden die dort gefundenen Erze von 3 bis 25 § Wismuthgehalt früher durch Aussaigern gewonnen (10), später schmolz man die Erze direkt mit Eisendrehspähnen, Soda, Kalk und Flussspath in Graphittiegeln (11), noch später liess man dem Schmelzprocess eine Röstung vorausgehen (12). Das so erhaltene Wismuth enthielt indessen immer noch Blei und musste nochmals einem Abtreibeprocess unterworfen werden. Seit 1868 hat man in Joachimsthal die Verhüttung aufgegeben und liefert die Erze an die Freiberger Hütten oder an die sächsischen Blaufarbenwerke.

In Meymac, Département de la Corrèze in Frankreich, werden die dortigen oxydischen Wismutherze dreimal nach einander in steinernen Gefässen bei gelinder Wärme mit Salzsäure behandelt und das Wismuth durch Einstellen eiserner Stäbe ausgefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, in Leinenbeuteln ausgepresst, möglichst rasch getrocknet und in Graphittiegeln unter einer Kohledecke bei Rothgluth eingeschmolzen (13).

Darstellung von reinem Wismuth.

Das nach den vorbeschriebenen Methoden gewonnene Wismuth enthält immer noch gewisse Verunreinigungen, welche vor der Verwendung des Metalls zu pharmaceutischen Zwecken entfernt werden müssen. Besonders gilt dies vom Arsen, welches das Wismuth hartnäckig zu

pag. 86. 111) POGG. Ann. 64, pag. 237. 112) POGG. Ann. 88, pag. 89. 113) BERZELIUS, Lehrbuch, 4. Aufl., 3. Bd., pag. 325. 114) MUIR, HOFFMEISTER u. ROBBS, Chem. Soc. 1881, pag. 21. 115) ROUSSEAU u. TITE, Compt. rend. 115, pag. 174. 116) Chem. Soc. 1889, pag. 143. 117) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20, pag. 496. 118) OTTO, Lehrbuch d. anorgan. Chem. 3, pag. 712. 119) Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 75. 120) Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 454. 121) ARPPE, POGG. Ann. 64, pag. 237. 122) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, pag. 452. 123) Ber. 16, pag. 39. 124) P. MUIR, Chem. soc. 1881, pag. 21. 125) BERZELIUS' Jahresb. 11, pag. 187. 126) POGG. Ann. 63, pag. 62. 127) Journ. pr. Chem. 96, pag. 133. 128) Journ. pr. Chem. 14, pag. 1. 129) POGG. Ann. 110, pag. 428. 130) Ber. 10, pag. 1598. 131) POGG. Ann. 110, pag. 425. 132) WARREN, Chem. News 1888, pag. 223. 133) HAGER, Handb. d. pharm. Praxis 1, pag. 606. 134) SERULLAS, Ann. chim. phys. 38, pag. 328 u. MUIR, Chem. News 32, pag. 277. 135) Chem. News 33, pag. 199. 136) Chem. soc. 1821, pag. 21 u. Chem. News 34, pag. 203. 137) Ber. 9, pag. 951. 138) MUIR, Chem. News 37, pag. 130 u. GREUEL, Ann. chim. phys. (3) 25, pag. 437. 139) FRANK u. MÖRK, Pharm. Centralhalle 28, pag. 290. 140) SCHWEIZER, Wochenschrift f. Pharm. 25, pag. 257. 141) B. FISCHER, die neueren Arzneimittel, 5. Aufl., pag. 25. 142) Journ. Pharm. (5) 22, pag. 195. 143) BERZELIUS, Jahresber. 24, pag. 139. 144) L. SCHNEIDER, Monatshefte 1888, pag. 252. 145) Journ. pr. Chem. 73, pag. 492. 146) C. HOFFMANN, Ann. 223, pag. 110. 147) POGG. Ann. 74, pag. 580. 148) POGG. Ann. 141, pag. 117. 149) Ann. 121, pag. 204. 150) Chem. soc. 1881, pag. 21 u. 1887, pag. 77. 151) Compt. rend. 114, pag. 359. 152) Ber. 20, pag. 217. 153) Ann. 123, pag. 61. 154) WÄCHTER, Ann. 52, pag. 233. 155) Chem. News 33, pag. 15 u. Chem.

begleiten pflegt. *Zur* Entfernung der Verunreinigungen sind Vorschläge in grosser Zahl gemacht worden, von denen jedoch nur wenige ihren Zweck erfüllen, ohne mit zu grossen Verlusten an Wismuth verknüpft zu sein. So empfahl QUESNEVILLE, das Rohwismuth so lange mit ein Viertel seines Gewichts Kalisalpeter, vermengt mit Kochsalz, zu schmelzen, als eine Probe sich noch roth, violett oder indigoblau färbt. Nach WERTHER soll das Wismuth mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Soda und $\frac{1}{64}$ Schwefel geschmolzen werden. Diese Methoden leiden jedoch an dem Uebelstande, dass auch beträchtliche Mengen Wismuth in die Schlacke übergehen. THÜRACH wandte statt des salpetersauren chromsaures Kali an, dem je nach der Reinheit des Wismuths 2 bis 3 ℔ Soda zugesetzt waren (2). MÉHU (14) will zuerst durch Erhitzen des Metalls in einem Gefäss mit grosser Oberfläche bei einer den Schmelzpunkt bedeutend übersteigenden Temperatur Arsen als arsenige Säure und Schwefel als schweflige Säure verflüchtigen und darauf den Rückstand mit Soda, Kohle und Weinstein zusammenschmelzen. Man erhält dabei einen alkalihaltigen Regulus, der bei weiterem Erhitzen an der Luft das Alkali mit den letzten Resten des Schwefels und Arsens an die Oberfläche treten lässt. TAMM (2) empfahl eine Abscheidung des Arsens, welche sich auf die grosse Verwandtschaft desselben zum Eisen und auf die Thatsache gründet, dass sich Arseneisen mit Wismuth nicht legirt. Er schmilzt zu diesem Zweck das Wismuth bei Hellrothgluth nnter einer Boraxdecke ein und taucht dann dünne Eisenstreifen in das flüssige Metall. Zur Abscheidung des Antimons schmilzt TAMM das Wismuth im Thontiegel mit einer Menge Wismuthoxyd, welche $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mal so gross ist, als die des vorhandenen Antimons. Das Wismuthoxyd wird hierbei reducirt, das Antimon oxydirt. Auf der Oberfläche sammelt sich Antimonoxyd, welches leicht abgezogen werden kann. TAMM's Scheidung des Wismuths von Kupfer beruht darauf, dass Schwefelwismuth bei Gegenwart von alkalischen Flussmitteln und Kohle zu Metall reducirt wird, Schwefelkupfer dagegen nicht. Er streut ein Gemenge von Cyankali und Schwefelblumen auf das bei niederer Temperatur eingeschmolzene Metall; die Masse kommt bald durch die heftige Reaction in helle Rothglut und das gebildete Schwefelcyankalium verbrennt theilweise unter lebhaftem Funkensprühen. Sobald die Masse ruhig geworden, lässt man den Fluss erstarren und giesst das noch flüssige Metall ab. Schwefel, welcher besonders das dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfene Wismuth begleitet, soll durch Schmelzen mit Schmiedeeisen oder Kohle beseitigt werden. Auf demselben Princip, wie die von TAMM angewandte Methode der Trennung des Wismuths von Kupfer beruht die von MATTHEY (15) empfohlene, nach welcher das geschmolzene Metall mit Wismuthsulfid behandelt wird.

Soc. 1876, pag. 641. 156) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 76. 157) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 568. 158) BUISSON u. FERRAY, Moniteur scient. (3. sér.) 3, pag. 900 u. Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, pag. 61. 159) Compt. rend. 83, pag. 338. 160) Monatshefte 1886, pag. 418. 161) Ann. 50, pag. 286. 162) RÖHRIG, Journ. f. pr. Chem. (2) 37, pag. 241. 163) SEUBERT u. ELTEN, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, pag. 44. 164) Journ. f. pr. Chem. 96, pag. 138. 165) Ann. 160, pag. 29. 166) SCHW. J. 17, pag. 416. 167) Ber. 4, pag. 13. 168) Rec. trav. chim. 4, pag. 401. 169) HODGKINSON und TRENCH, Chem. News 66, pag. 223. 170) ATHANASESCO, Compt. rend. 103, pag. 271. 171) Compt. rend. 103, pag. 627 u. 1064. 172) Amer. Chem. Journ. 14, pag. 81. 173) LÜDDECKE, Ann. 140, pag. 277. 174) GILBERT's Ann. d. Phys. 40, pag. 286. 175) POGG. Ann. 63, pag. 84. 176) Journ. pr. Chem. 44, pag. 179. 177) Journ. pr. Chem. 96, pag. 115. 178) Ber. 10, pag. 1179. 179) Ann. 29, pag. 16. 180) GROUVILLE, Ann. chim. phys. 19, pag. 141. 181) NICKLÈS, Journ. de Pharm. et de Chim. (4) 1, pag. 27. 182) BRANDES, Arch. d. Pharm. (2) 23, pag. 307. 183) BUCHNER, Repert. Pharm. 33, pag. 1. 184) PHILLIPS, Journ. Chem. Pharm. 18, pag. 688. 185) BUCHNER, Repert. Pharm. 55, pag. 289 u. 306. 186) BERZELIUS, Jahresber. 17, pag. 169. 187) Archiv d. Pharm. 55, pag. 31 u. 129. 188) Archiv d. Pharm. 68, pag. 1 u. 129. 189) Journ. pr. Chem. 76, pag. 341. 190) Journ. pr. Chem. 96, pag. 115. 191) Compt. rend. 79, pag. 956. 192) Ber. 7, pag. 1644. 193) SCHMIDT, Handb. d. pharm. Chem., 3. Aufl., Bd. 1, pag. 420. 194) Arch. gén. de méd. 7. Sér. 20, pag. 129. 195) CHANCEL, Compt. rend. 50, pag. 416. 196) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 2. 197) POGG. Ann. 78, pag. 233 u. 338. 198) Gazz. chim. 14, pag. 289. 199) GLATZEL, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, pag. 211. 200) Journ. pr. Chem. 104, pag. 170.

Ein anderes Verfahren hat MRÁZEK (2) ausgearbeitet. Er schmilzt das durch Eisen aus schwefelsaurer Lösung in Schwammform abgeschiedene Wismuth in einem Graphittiegel und rührt eine kleine Menge Zink ein. Der sich bildende kupfer- und silberhaltige Zinkschaum wird abgezogen, zur völligen Entzinkung des Wismuths bei Luftzutritt mehr Hitze gegeben, bis sich leicht flüssiges Wismuthoxyd zeigt, und die Masse ausgegossen. Das Wismuth soll bei dieser Operation auch völlig arsenfrei erhalten werden.

Nach KNÖRTZER (15) wird die Raffinage des Rohwismuths auch bei MATTHEY in London heut nur auf trocknem Wege ausgeführt. Die Edelmetalle werden dem Wismuth durch Zink entzogen, Blei wird durch Krystallisation abgeschieden, was darauf beruht, dass Legirungen von Blei und Wismuth später erstarren, als reines Wismuth, so dass es gelingt, durch eine Reihe von Krystallisationen das Blei vollständig zu entfernen. Kupfer wird dem Wismuth entzogen, indem man es mit Schwefelnatrium auf eine, den Schmelzunkt des Wismuths wenig übersteigende Temperatur erhitzt. Arsen wird durch Schmelzen in einem offenen Kessel weggeraucht, indem man die Temperatur bis 500° steigen lässt. Auf antimonhaltigem Wismuth bildet sich, wenn es zur dunklen Rothglut erhitzt wird, eine ölige, das Antimon als Oxyd enthaltende Haut, welche nach dem Erkalten als Kruste entfernt werden kann.

Nach SCHNEIDER (17) enthält das Wismuth des Handels immer noch Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Arsen und Schwefel, doch erreicht die Summe aller Verunreinigungen noch nicht 1 §

Um vor der Verwendung des Wismuths zu pharmaceutischen Zwecken einen etwaigen Gehalt an Arsen, sowie Schwefel, Selen und Tellur zu entfernen, mischt man 100 Thle. des in einem eisernen Mörser gepulverten Metalls mit 5 bis 6 Thln. Kaliumnitrat, trägt das Gemisch in einen hessischen Tiegel ein und erhitzt dasselbe bei mässigem Kohlenfeuer in einem Windofen zum Schmelzen. Nach wiederholtem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele lässt man den Tiegel noch etwa eine halbe Stunde ruhig in der Schmelzhitze stehen, damit sich die Schlacke möglichst vollständig von dem Metall trenne, und giesst dann die Masse behutsam in ein flaches, eisernes Gefäss aus. Die Schlacke wird hierauf zunächst mechanisch möglichst von dem Metall getrennt, sodann letzteres gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Durch das Schmelzen mit Salpeter werden Arsen, Schwefel, Selen und Tellur in lösliche arsensaure, schwefelsaure, selensaure und tellursaure Salze verwandelt, welche durch das Auswaschen des rückständigen Metalls entfernt werden. Nebenbei wird allerdings ein Theil des Wismuths zu Wismuthoxyd oxydirt, welches durch Auskochen der Schlacke mit Wasser, wobei es ungelöst bleibt, wiedergewonnen werden kann (18).

---

201) CAVAZZI, Gazz. chim. 15, Ref. 37. 202) SEUBERT u. ELTEN, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, pag. 72. 203) Journ. Chem. Soc. 2, pag. 12. 204) Ber. 9, pag. 1686 u. 10, pag. 911. 205) Ber. 10, pag. 912. 206) Anwendung des Löthrohrs 1828, pag. 136. 207) Journ. pr. Chem. 27, pag. 65, s. auch LAGERHJELM, SCHW. J. 17, pag. 416. 208) POGG. Ann. 97, pag. 480. 209) GILB. Ann. 72, pag. 190. 210) BAUMGARTEN's u. v. ETTINGHAUSEN's Zeitschr. 10, pag. 385. 211) MARX, SCHW. J. 58, pag. 472 u. 59, pag. 114. 212) POGG. Ann. 11, pag. 476; vergl. auch RINNE, Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 42, pag. 62. 213) ROSE, POGG. Ann. 110, pag. 135. 214) v. WERTHEIM, POGG. Ann. 57, pag. 481. 215) Ber. 16, pag. 999. 216) POGG. Ann. 136, pag. 460. 217) SCHERPENBERG, Mittheil. aus d. pharm. Inst. Erlangen 2, Heft 1. 218) P. MUIR, Ber. 10, pag. 1598. 219) UELSMANN, Ann. 116, pag. 125. 220) Tabell. Uebersicht der einfachen Mineralien 73. 221) MARX, SCHW. J. 58, pag. 471. 222) CAVAZZI, Gazz. chim. 14, pag. 219. 223) LANDGREBE, SCHW. J. 55, pag. 100. 224) FRESENIU , Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, pag. 366. 225) v. KOBELL, Berggeist 1872, No. 9; vergl. auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, pag. 311. 226) A. v. REIS, Ber. 14, pag. 1172. 227) Zeitschr. f. analyt. Chem. 32, pag. 45. 228) JANNASCH, Ber. 26, pag. 1499 u. 2908. 229) REMMLER, Ber. 24, pag. 3554. 230) JANNASCH u. ETZ, Ber. 25, pag. 124. 231) Chem. Soc. 1882, pag. 1. 232) MUIR, Ber. 10, pag. 2051; vergl. auch Ber. 9, pag. 280. 233) Chem. News 41, pag. 153. 234) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, pag. 413. 235) CLASSEN, Quant. chem. Ann. durch Elektr., 3. Aufl. 236) Zeitschr. f. analyt. Chem. 28. 237) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, Heft 7. 238) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, pag. 267. 239) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, pag. 96 u. 234. 240) V. MEYER, Ann. 264, pag. 122.

Um das, auf basisch salpetersaures Wismuth zu verarbeitende Metall auch von den letzten Spuren Arsen zu befreien empfiehlt SCHNEIDER (19), das grob gepulverte Metall allmählich in die fünffache Menge auf 75 bis 90° erwärmter Salpetersäure einzutragen. Das Arsen wird hierbei als arsenhaltiges Wismuth ausgefällt, das in concentrirter Wismuthnitratlösung ganz unlöslich ist.

Zum Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung stellte J. LÖWE (20) Wismuth in chemischer Reinheit dar, indem er die Eigenschaft des Wismuthhydroxyds benutzte, sich in glycerinhaltiger Natronlauge zu lösen. Fügt man dieser Lösung Traubenzucker zu und lässt die Mischung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so werden alle in der Kälte durch Traubenzucker reducirbaren Metalle abgeschieden. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt, wodurch sich alles Wismuth als grauer Schlamm abscheidet. Dieser wird zunächst mit natronhaltigem, dann mit schwefelsäurehaltigem, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen und unter Kienruss geschmolzen.

Nach CLASSEN (21) ist alles auf chemischem Wege gereinigte Wismuth bleihaltig und nur durch elektrolytische Fällung völlig reines Wismuth zu erhalten.

Physikalische Eigenschaften.

Das Wismuth ist ein grauweisses, stark glänzendes Metall von eigenthümlich röthlichem Schimmer. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht pulvern, in völlig reinem Zustande ist es etwas hämmerbar. Es krystallisirt leicht in würfelähnlichen Rhomboëdern, deren Endkantenwinkel nach ROSE (22) 87°40′, nach HAIDINGER (23) 90° 52′ beträgt. In besonders schönen, mehrere Centimeter grossen Krystallen erhält man es, wenn man das in einem Tiegel geschmolzene Wismuth theilweise erstarren lässt, sodann die Decke durchbricht und den noch flüssigen Antheil ausgiesst. STOLBA (24) erhielt trigonale Tafeln, als er das geschmolzene Metall in die Höhlung längs der Kante eines geneigten Pappkästchens goss, und, als sich an der Oberfläche Krystalle zu bilden begannen, den flüssigen Theil abfliessen liess. Die so erhaltenen dünnen Wismuthplatten sind so biegsam, dass sie sich zu Spiralen zusammenrollen lassen.

Das Wismuth zeigt, ebenso wie seine Legirungen, die Eigenthümlichkeit, sich beim Erstarren auszudehnen. Diese Erscheinung tritt erst im Augenblick des Erstarrens, nicht schon beim Abkühlen des flüssigen Wismuths ein (25). Vielmehr zeigt dieses in unmittelbarer Nähe des Erstarrungspunktes ein Maximum der Dichte (26). In Folge dieser Ausdehnung wird die zuerst erstarrte Decke von dem im Innern noch flüssigen Metall durchbrochen und dieses tritt in Tropfen hervor. Nach R. SCHNEIDER (27) tritt diese Erscheinung nur bei unreinem Wismuth ein. Verhindern die Beimengungen aber die Krystallisation des Wismuths, so verhindern sie auch die Ausdehnung desselben beim Erkalten. So wird die Ausdehnung durch einen Bleigehalt von 10% fast ganz aufgehoben (28). Auch bei Wismuthzinnlegirungen tritt dieselbe nur bei ganz bestimmten Verhältnissen ein (29).

Der Ausdehnungscoëfficient der Wismuthkrystalle beträgt bei 40° nach der Achse 0·00001621, normal zur Achse 0·00001208 (30). Die mittlere Ausdehnung des geschmolzenen Wismuths zwischen 270 und 303° beträgt nur $\frac{4}{15}$ von der des Quecksilbers (31).

In amorphem Zustande erhält man das Wismuth durch Erhitzen reinen Wismuths im Stickstoffstrome auf helle Rothgluth. Es entstehen hierbei grünliche Dämpfe, welche sich zu einem grauen Staub verdichten, der aus aneinandergereihten mikroskopischen Kügelchen besteht (32).

Wismuth ist diamagnetisch (33), ein guter Leiter der Elektricität, aber ein schlechter Leiter der Wärme.

Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Den Schmelzpunkt des krystallisirten Wismuths fand PERSON bei 270°, v. RIEMSDYK (34) bei 268·3°, nach CLASSEN (21) liegt derselbe bei 264°, den Erstarrungspunkt fand RUDBERG (35) bei 264°. Die oben beschriebene amorphe Modifikation soll erst bei 410° schmelzen (32). Der Siedepunkt liegt zwischen 1090 und 1600° (36).

Specifisches Gewicht.

Das specifische Gewicht des rohen Wismuths bestimmten MARCHAND und SCHEERER zu 9·783, das des chemisch reinen bei 19° zu 9·799. Dieselben fanden, dass sich das specifische Gewicht durch Ausübung eines starken Druckes vermindert. Im Gegensatz hierzu giebt BERZELIUS an, dass es durch Hämmern auf 9·8827 gebracht werden kann. BRISSON und HATCHETT fanden es zu 9·822, HAREPATH zu 9·833 (37). Nach ST. CLAIRE DEVILLE (38) beträgt das spec. Gew. des krystallisirten Wismuths 9·935, das des schnell abgekühlten 9·677. CLASSEN (21) fand das specifische Gewicht des durch Elektrolyse gewonnenen, geschmolzenen und unter einer Decke von Cyankali erkalteten Metalls im Durchschnitt aus vier Bestimmungen zu 9·7474. Das spec. Gew. des amorphen Wismuths beträgt nach HÉRARD (32) 9·483, das des geschmolzenen Wismuths bei 270° nach LÜDEKING (26) 10·055.

Atomgewicht.

Ueber das Atomgewicht des Wismuths liegen zahlreiche Angaben vor (21).

R. SCHNEIDER (39) bestimmte dasselbe 1851 durch die Gewichtszunahme bei der Oxydation mittelst Salpetersäure zu Oxyd und fand als Mittel mehrerer Versuche 207·995 (O = 16). DUMAS (40) analysirte das Wismuthchlorid und berechnete aus der verbrauchten Silbermenge das Atomgewicht des Wismuths zu 210·27. Im Jahre 1883 führte MARIGNAC (41) mehrere Versuche aus, das Atomgewicht des Wismuths festzustellen, indem er Wismuthoxyd in Sulfat überführte, und fand als Mittel 208·16 (S = 32·06). BAILEY (42) bestimmte die Schwefelsäure im normalen Wismuthsulfat und berechnete aus zwei Versuchen das Atomgewicht zu 208·33 und 208·43. LÖWE (20) oxydirte das nach seiner Methode (s. o.) dargestellte reine Wismuth und fand das Atomgewicht zu 207·330 (O = 15·96). CLASSEN (21) verwandelte auf elektrolytischem Wege gewonnenes chemisch reines Wismuth in Nitrat, führte dieses in das Oxyd über und berechnete daraus das Atomgewicht zu 208·918 (O = 16) oder 208·396 (O = 15·96) und auf den luftleeren Raum bezogen zu 208·89830 (O = 16) bezw. 208·37605 (O = 15·96).

Specifische Wärme.

Die specifische Wärme des Wismuths beträgt nach DULONG und PETIT 0·0288. Die Resultate späterer Bestimmungen von NEUMANN, POTTER, REGNAULT und KOPP schwankten zwischen 0·027 und 0·039. Bei einer 1890 von VAN AUBEL mit auf elektrolytischem Wege gewonnenem Wismuth vorgenommenen Untersuchung wurde als Mittel von zehn Bestimmungen zwischen 61·6 und 21·7° die Zahl 0·0318 gefunden (43).

Dampfdichte.

H. BILTZ und V. MEYER fanden die Dampfdichte des Wismuths zwischen 1600 und 1700° zu 11·983 und 10·125, während sie sich für Bi_1 zu 7·2, für Bi_2 zu 14·4 berechnet. Offenbar war hierbei eine constante, von der Temperatur unabhängige Dichte noch nicht erreicht, indessen geht aus den Versuchen hervor, dass das Wismuthmolekül kleiner ist, als der Formel Bi_2 entspricht, folglich

ebenso wie das des Quecksilbers, Cadmiums, Zinks nur aus einem Atom besteht (44).

Spectralanalyse.

Das Emissionsspectrum des Wismuths zeigt eine Reihe, über das ganze Spectrum vertheilter Linien. Die Wellenlänge des blauen Wismuthlichts beträgt nach MASCART 0·47212, nach THALÉN 0·47220 Tausendstel Millim. Die Wellenlänge aller Strahlen des Wismuthspectrums liegt zwischen 0·6599 und 0·40845 Tausendstel Millim. (45).

Chemische Eigenschaften.

Nach seiner Stellung im periodischen System bildet das Wismuth das letzte Glied der Stickstoffgruppe, doch tritt der metalloïde Charakter schon sehr zurück, vielmehr ist das Wismuth nach vielen seiner Eigenschaften den Metallen zuzuzählen. Das Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3, besitzt keine säureartige Natur mehr, sondern ist eine Basis, und auch das Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5, besitzt nur einen sehr schwach sauren Charakter und bildet mit den Alkalien nur unbeständige Verbindungen. Seiner metallischen Natur entsprechend ist das Wismuth nicht mehr fähig, sich mit Wasserstoff zu verbinden. In seinen gut charakterisirten anorganischen Verbindungen tritt das Wismuth nur dreiwerthig, in den organischen jedoch auch fünfwerthig auf. Die Pentavalenz des Wismuths wird bewiesen durch die Existenz zweier Verbindungen desselben mit fünf einwerthigen Radicalen: $(C_6H_5)_3BiCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiBr_2$ (46).

Das Wismuth ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Oxyd. Wasserdampf wird von Wismuth bei Rothglühhitze langsam zersetzt. Von Salzsäure wird das Metall bei Luftabschluss nicht angegriffen, bei Luftzutritt wird es gelöst, doch findet hierbei keine Entwicklung von Wasserstoff statt, da derselbe sofort zu Wasser oxydirt wird. Die Menge des in Lösung gehenden Metalls hängt hierbei lediglich von der Menge des vorhandenen Sauerstoffs ab (47). Heisse, concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth in Sulfat, Salpetersäure löst es leicht zu Nitrat, Königswasser zu Chlorid. Die Salze des Wismuths sind farblos, wenn die Säure farblos ist, aus ihren Lösungen werden durch Wasser weisse, basische Verbindungen gefällt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus Wismuthsalzlösungen braunschwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelwismuth. Ammoniak, Kali- und Natronlauge fällen weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Oxydhydrat, $BiO \cdot OH$, kohlensaure Alkalien fällen weisses, basisch-kohlensaures Salz. Kaliumchromat scheidet gelbes, in Kalilauge unlösliches Wismuthchromat ab; Jodkalium fällt braunrothes Wismuthjodid, bezw. basisches Jodwismuth, $BiOJ$.

Zinn, Zink, Cadmium, Eisen und Mangan (48) fällen das Wismuth aus seinen Lösungen als grauschwarzes, glanzloses Pulver. Blei und Kupfer bewirken die Fällung nur unvollständig (49).

Ueber die physiologischen Wirkungen der Verbindungen des Wismuth s. DALCHÉ und VILLEJEAN, H. MEYER und ISRAEL (50).

Legirungen des Wismuths.

Das Wismuth besitzt die Eigenschaft, den Schmelzpunkt vieler anderer Metalle, besonders des Bleis und Zinns, bedeutend zu erniedrigen und in Folge dessen leichtflüssige Legirungen zu liefern, welche sich als Schnellloth, sowie zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten u. s. w. vortrefflich eignen. Derartige

leichtflüssige Legirungen sind das ROSE'sche Metall (2 Thle. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn) vom Schmp. 93°, das NEWTON'sche Metall (8 Thle. Wismuth, 5 Thle. Blei, 3 Thle. Zinn) Schmp. 94·5°, das WOOD'sche Metall (15 Thle. Wismuth, 8 Thle. Blei, 4 Thl. Zinn, 3 Thle. Cadmium) Schmp. 68°, das WALKE'sche Metall (8 Thle. Wismuth, 4 Thle. Zinn, 5 Thle Blei, 1 Thl. Antimon), das ONION'sche Matall (5 Thle. Wismuth, 3 Thle. Blei, 2 Thle Zinn) Schmp. 92°. Ein Zusatz von etwas Quecksilber macht diese Legirungen noch leichter schmelzbar, während Antimon den Erstarrungspunkt erhöht (50). Ueber die Aenderung des Erstarrungspunktes, welche ein Atom Wismuth, gelöst in 100 Atomen Kupfer, Zinn, Arsen, Silber, Palladium, Cadmium, Gold, Platin, Quecksilber, Thallium und Blei hervorbringt, s. HEYCOCK und NEVILLE (51). Ueber Legirungen von Wismuth mit Zink und Aluminium in bestimmten Verhältnissen bei Gegenwart anderer, mit diesen nicht mischbarer Metalle WRIGHT (52).

Legirungen von Wismuth, Nickel, Kupfer und Antimon sind als Wismuthbroncen im Gebrauch, die sich durch grosse Härte auszeichnen und der Wirkung der Luft und des Seewassers ausgezeichnet widerstehen sollen (53).

Lässt man eine geschmolzene Wismuthbleilegirung erstarren, so sind nach MATTHEY (54) die zuerst erstarrenden Antheile bleiärmer, so dass ein 15% Blei enthaltendes Wismuth durch fünfmaliges Umschmelzen fast völlig entbleit werden kann. Ebenso sammelt sich das Silber in den zuletzt erstarrenden Antheilen, während andere Elemente, wie Kupfer, Nickel, Arsen in die zuerst erstarrenden Antheile übergehen (55). Auch bei Schwefelwismuth enthaltendem Wismuth enthält der zuerst erstarrende Theil die Verunreinigungen (56).

Werden 14 Thle. Wismuth mit 1 Thl. Arsen zusammen geschmolzen, so entsteht eine, beim Erstarren sich stark ausdehnende Legirung, während sich das Gemisch von 3 Thln. Wismuth mit 1 Thl. Arsen beim Erstarren nicht ausdehnt (57). Platin wird von geschmolzenem Wismuth zu einer sehr spröden Legirung rasch und reichlich gelöst. Behandelt man diese Legirung mit Salpetersäure, so bleibt das Platin in ziemlich compaktem, fast körnigem Zustande wismuthfrei zurück (58).

Eine Legirung von Wismuth und Natrium, deren Zusammensetzung der Formel $BiNa_3$ entspricht, wird als körnige, blauschwarze, entzündliche Masse durch Einwirkung von überschüssigem Natrium-Ammonium auf Wismuth erhalten (59).

Verbindungen des Wismuths.

Wismuth und die Halogene.

Wismuth und Chlor. Man kennt zwei Verbindungen des Wismuths mit Chlor, welche dem Wismuthoxydul und dem Wismuthoxyd entsprechen: Wismuthchlorür, Bi_2Cl_4, und Wismuthchlorid, $BiCl_3$.

1. Wismuthchlorür, Bi_2Cl_4. HEINTZ (61) versuchte diese Verbindung durch Erhitzen des Wismuthchlorids im Wasserstoffstrome darzustellen, wobei indessen das Chlorid unverändert sublimirte. Indessen kann man nach SCHNEIDER (62) auf dem von HEINTZ eingeschlagenen Wege Wismuthchlorür erhalten, wenn man an Stelle des Chlorids das Doppelsalz desselben mit Chloralkalimetallen anwendet. Erhitzt man trocknes Ammonium-Wismuthchlorid, $(2NH_4Cl \cdot BiCl_3)$, im Wasserstoffstrome bis auf 300°, so färbt sich dasselbe, während Salzsäuredämpfe entweichen und Salmiak sublimirt, intensiv purpurroth und schmilzt schliesslich zu einer Flüssigkeit von öliger Consistenz, die an den Rändern mit prächtig rothbrauner Farbe durchscheinend ist. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystal-

linisch mit dunkel kastanienbrauner Farbe. Mit Kalilauge entwickelt sie Ammoniak. Die Masse stellt ein Gemisch von Wismuthchlorid, Wismuthchlorür und Chlorammonium dar. Je reicher an Chlorür dieselbe ist, desto dunkler ist sie gefärbt, doch konnte eine völlige Umwandlung des Wismuthchlorids in Chlorür auf diesem Wege nicht erhalten werden, vielmehr tritt schliesslich Reduction zu metallischem Wismuth ein.

Reiner erhält man das Chlorür durch Erhitzen von fein gepulvertem Wismuth mit Quecksilberchlorür bei Luftabschluss, am besten in zugeschmolzenen Röhren, auf 230 bis 250°. Das so erhaltene Wismuthchlorür ist aber noch durch metallisches Wismuth und Quecksilber verunreinigt, von denen es nur schwierig zu befreien ist (62).

R. Weber (63) fand, dass sich das Wismuthchlorür entgegen der Ansicht von Heintz (61) durch Erwärmen des Chlorids mit metallischem Wismuth leicht gewinnen lässt. Das Gemenge wird am besten in Glasröhren eingeschmolzen. Schon beim Schmelzen des Chlorids beginnt die Einwirkung, indem sich dasselbe kastanienbraun färbt. Erhält man das Rohr einige Zeit auf einer, den Schmelzpunkt des Wismuths übersteigenden Temperatur, so findet sich das überschüssige Metall nach dem Erkalten als Regulus am Boden und lässt sich von dem gebildeten Chlorür leicht trennen. Bei vorsichtigem Abkühlen findet man zuweilen die Höhlungen des erkalteten Wismuthchlorürs mit nadelförmigen Krystallen besetzt. Auch bei vorsichtiger Einwirkung von Chlor auf Wismuth entsteht Wismuthchlorür. Bringt man Wismuthpulver in eine Retorte und führt durch den Hals derselben das Gasrohr so, dass das Metall nicht von dem Strom direkt getroffen wird, so umgiebt sich dieses mit einer öligen, braunen Flüssigkeit. Wird dagegen ein rascher Chlorstrom über das Metall geleitet, so verbrennt es unter Funkensprühen zu Chlorid, das sich aber, so lange metallisches Wismuth vorhanden ist, in Folge vorübergehender Bildung von Chlorür stark bräunt. Ebenso, wie Wismuth, wirken verschiedene andere Körper, welche Chlor aufzunehmen vermögen, auf Wismuthchlorid. Beim Erwärmen mit Phosphor wird Wismuthchlorid durch Bildung von Chlorür sofort gebräunt, während sich Phosphortrichlorid bildet. Auch durch verschiedene Metalle, Zink, Zinn, selbst Quecksilber und Silber wird Wismuthchlorid theilweise zu Chlorür reducirt (63).

Das Wismuthchlorür stellt eine schwarze, sehr hygroskopische Masse von mattem Glanz dar, die sich an feuchter Luft mit einer weisslich grauen Schicht überzieht. In Wasser bringt es sofort durch Abscheidung von basischem Wismuthchlorid eine starke Trübung hervor. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es, indem Wismuthchlorid gelöst wird, während fast reines, metallisches Wismuth zurück bleibt. Durch Einwirkung concentrirter Kalilauge entsteht Wismuthoxydul. Auch durch starkes Erhitzen bei Luftzutritt zerfällt das Chlorür in sich verflüchtigendes Chlorid und metallisches Wismuth, das als schwarzes, glanzloses Pulver zurück bleibt. Wismuthchlorid wird durch geringe Mengen Chlorür violett bis schwarz gefärbt.

2. Wismuthchlorid, $BiCl_3$. Wismuthchlorid wurde zuerst von Boyle 1663 durch Erhitzen von Wismuth mit Quecksilberchlorid dargestellt (1). In schönen Krystallen erhält man es durch Erhitzen von Wismuth im trocknen Chlorstrom (64). Nach Thomson (65) entzündet sich hierbei reines Wismuth, selbst in fein gepulvertem Zustande nicht, sobald aber eine sehr geringe Menge Antimon zugegen ist, tritt die Reaction sofort ein und die Chlorirung geht dann regelmässig zu Ende, was auf die fortwährende Bildung und Zersetzung von Antimonpenta-

chlorid zurückzuführen ist. Wismuthchlorid wird ferner dargestellt durch Auflösen von Wismuth in Königswasser, Abdampfen der Lösung und Destilliren des Rückstandes bei Luftabschluss. Nach P. MEIER und HOFFMEISTER (66) entsteht Wismuthchlorid auch durch Einwirkung von Chlor auf Wismuthoxyd und auf Wismuthsäureanhydrid.

Das Wismuthchlorid bildet eine weisse, schmelz- und destillirbare Masse (Wismuthbutter, Butyrum Bismuthi), welche in Weingeist löslich ist. Sie sublimirt in schönen Krystallen, die bei 225 bis 230° schmelzen (67). Den Siedepunkt fanden CARNELLEY und WILLIAMS (68) bei 430 bis 440°, nach einer neueren Bestimmung von FR. FREYES und V. MEYER (69) liegt derselbe bei 447° [Vergl. auch (240)]. Seiner Flüchtigkeit wegen ist das Wismuthchlorid vorgeschlagen worden, um das Wismuth quantitativ von Blei zu trennen (70). Ammoniakgas wird von Wismuthchlorid reichlich absorbirt. An feuchter Luft zerfliesst das Wismuthchlorid, durch viel Wasser wird es in weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Wismuthoxychlorid, $BiOCl$, verwandelt (s. dort). Die Ausscheidung des basischen Salzes wird jedoch durch Chlorammonium und Chlornatrium verhindert. Eine neutrale Lösung von Wismuthchlorid kann man daher darstellen, indem man eine concentrirte, salzsaure Lösung von Wismuth in gesättigte Salmiaklösung giesst und mit einer Lösung von Ammoniak in gesättigter Salmiaklösung neutralisirt (71). Wird Wismuthchlorid mit der zehnfachen Wassermenge auf 200 bis 250° erhitzt, so erhält man brillante Krystallisationen (72). Bezüglich der Zersetzung des Wismuthchlorids durch Wasser fand OSTWALD (73), dass, wenn man Wasser auf Lösungen wirken lässt, welche 3 bis 12§ Wismuth enthalten, das Wasser dem Wismuthchlorid eine seiner Menge proportionale Menge Chlor in Form von Salzsäure entzieht und zwar derart, dass dieser »constanten Verbindung« von Salzsäure und Wasser eine ebenfalls »constante Verbindung« von Salzsäure und Chlorwismuth gegenübersteht. Theilt man daher eine concentrirte, salzsaure Wismuthlösung in zwei Theile, versetzt den einen Theil mit wenig, den anderen mit viel Wasser und filtrirt nach einigem Stehen, so darf die Mischung beider Theile weder trübe werden, noch auch zugesetztes Oxychlorid lösen.

Bringt man etwas Wismuthchlorid auf Quecksilber, so rotirt es auf der Oberfläche desselben, und zwar mit um so grösserer Geschwindigkeit, je kleiner die darauf gelegten Stücke sind. Diese rotirende Bewegung wird unterbrochen, sobald die Oberfläche des Quecksilbers mit einem Häutchen von Wismuthoxychlorid bedeckt ist (74).

Die Bildungswärme des Wismuthchlorids beträgt 90630 cal., die Wärmetönung bei der Zersetzung des Wismuthchlorids durch Wasser für ein Molekül $BiCl_3$ 7830 cal. (75).

Wismuthchlorid giebt mit Naphtalin eine orangerothe, mit Anthracen eine purpurschwarze Färbung (76).

Mit Salzsäure bildet das Wismuthchlorid ein Doppelsalz der Formel $(BiCl_3)_2 + HCl + 3H_2O$, welches bei 0° aus einer bei 20° mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Wismuthchlorid auskrystallisirt (77). Auch mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es krystallisirbare Doppelsalze, welche auf ein Molekül Chlorwismuth zwei oder drei Moleküle Chloralkalimetall enthalten. Dieselben sind von JACQUELAIN (78), ARPPE (79), später von RAMMELSBERG (80) und neuerdings von C. PLING (81) und IRA REMSEN (82) untersucht worden.

Chlorwismuth-Chlorkalium, $2KCl + BiCl_3 + 2H_2O$, erhält man, wenn man Wismuth in Salzsäure löst, die freie Säure verdampft und mit viel Wasser

und so viel Chlorkalium versetzt, dass den Atomgewichten entsprechende Mengen Wismuth und Kalium vorhanden sind. Es entsteht hierbei eine klare Auflösung, welche beim Verdunsten ziemlich grosse Rhombenoctaëder von Chlorwismuth-Chlorkalium liefert. Das Salz wird durch Wasser vollständig zersetzt, so dass in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Wismuth mehr nachweisbar ist. Ein Salz der Formel $KCl + BiCl_3 + H_2O$ erhält man nach REMSEN in concentrischen Krystallnadeln, wenn man $2\frac{1}{2}$ Mol. Wismuthoxyd und 2 Mol. Chlorkalium in Salzsäure löst und zur Syrupsconsistenz eindampft. PLING erhielt auch dasselbe Salz mit 2 Mol. Krystallwasser.

Chlorwismuth-Chlornatrium, $BiCl_3 + 2NaCl + 3H_2O$, wurde von JACQUELAIN in zerfliesslichen Krystallnadeln aus einer Auflösung gleicher Moleküle Chlorwismuth und Chlornatrium erhalten.

Chlorwismuth-Chlorammonium, $BiCl_3 + 2NH_4Cl + 2H_2O$, isomorph mit dem Kaliumsalz, wird ebenso gewonnen, wie dieses. JACQUELAIN erhielt dasselbe Salz wasserfrei bei Anwendung der doppelten Menge Salmiak. Aus der Mutterlauge des Chlorwismuth-Chlorammoniums schiessen tafelförmige Krystalle an von der Zusammensetzung $5NH_4Cl + 2BiCl_3$.

C. PLING beschreibt ferner drei Chlorwismuth-Chlorrubidiumsalze, denen er folgende Formeln giebt: $RbBiCl_4 + H_2O$, Rb_3BiCl_6 und $Rb_{23}Bi_{10}Cl_{53}$.

Die Chlorwismuth-Chlorcäsiumverbindungen, $Cs_3Bi_2Cl_9$ und Cs_3BiCl_6, entstehen, wenn man eine gesättigte Lösung von Chlorcäsium in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer Lösung von Wismuthchlorid versetzt (REMSEN).

Nach PLING sinkt bei den Doppelsalzen des Wismuthchlorids der Gehalt an Krystallwasser mit steigendem Atomgewicht des mit Wismuth verbundenen Alkalimetalls.

Beim Lösen von Wismuthchlorid in Bromkalilösung entsteht das Salz, $BiBrCl_4K_2$, beim Lösen von Wismuthbromid in Chlorkalilösung: $BiClBr_4K_2$. Wismuthchlorid und Bromammonium und Wismuthbromid und Chlorammonium geben dasselbe Salz: $BiBr_3Cl_3(NH_4)_3$ (83).

R. W. ATKINSON (84) erhielt beim Lösen von Wismuthbromid in einer gesättigten Lösung von Chlorkalium und Eindunsten über Schwefelsäure Blättchen der Formel $BiCl_3Br_2K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wismuth und Brom.

Wismuthbromür, Bi_2Br_4. Das Wismuthbromür ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden. Schmilzt man Wismuthbromid mit metallischem Wismuth zusammen, so bildet sich eine braune Masse, aus der sich bei vorsichtigem Erkalten nadelförmige Krystalle ausscheiden. Salzsäure zerlegt die Masse unter Abscheidung von Wismuth als feines, sammtschwarzes Pulver. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Metall und Bromid. Nach R. WEBER (85) lässt sich das Bromür auf die angegebene Weise nicht rein darstellen, da es Wismuth aufzulösen vermag.

Wismuthbromid, $BiBr_3$. Wismuthbromid entsteht analog dem Chlorid durch Erhitzen des Wismuths im Bromdampfe. Durch Einwirkung von flüssigem Brom auf Wismuth erhält man ein durch metallisches Wismuth verunreinigtes, bei 200° schmelzendes Bromid von jodähnlichem Aussehen (86), die Bildung des reinen Bromids erfolgt aber sehr leicht durch Anwendung eines Bromdampfstroms. Das Bromid bildet sich hierbei unter Funkensprühen, destillirt als

Eindampfen der Lösung erhält man eine Salzmasse, welche, in gelinder Wärme getrocknet, den Wismuthgehalt der Formel $BiFl_3 + 3HFl$ besitzt. Wird dieses Salz erhitzt, bis sich Flusswasserstoffdämpfe nicht mehr entwickeln, so hinterbleibt ein deutlich krystallinisches, graues, schweres Pulver der Zusammensetzung $BiFl_3$. Wismuthfluorid ist in Wasser unlöslich und wird von demselben auch nicht verändert. Das zerfliessliche Salz, $BiFl_3 + 3HFl$, dagegen wird durch Wasser zerlegt (107).

Das Doppelsalz Wismuthfluorid-Ammoniumfluorid wird erhalten durch Auflösen von Wismuthoxydhydrat in heisser Fluorammoniumlösung. Die Lösung geht unter Entweichen von Ammoniak von statten. Nach dem Erkalten scheiden sich im Verlaufe von 24 Stunden kleine, wasserhelle, glänzende, dem rhombischen oder monoklinen System angehörige Krystalle der Formel $BiFl_3 + NH_4Fl$ aus, welche durch Wasser zersetzt werden, in Säuren löslich sind und beim Kochen mit Wasser unter Entbindung von Flusssäure das Glas stark angreifen.

Auch in concentrirter Fluorkaliumlösung löst sich Wismuthfluorid beim Kochen in nicht unbedeutender Menge, doch konnte ein Doppelsalz von bestimmter Zusammensetzung aus dieser Lösung bisher nicht erhalten werden (108).

Wismuth und Sauerstoff.

Man kennt mit Sicherheit vier Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff, nämlich: 1. Bi_2O_2, Wismuthoxydul. 2. Bi_2O_3, Wismuthoxyd. 3. Bi_2O_4, Wismuthtetroxyd. 4. Bi_2O_5, Wismuthpentoxyd oder Wismuthsäureanhydrid.

1. Wismuthoxydul, Bi_2O_2, entsteht nach BERZELIUS (109), wenn Wismuth bei gelinder Wärme an der Luft geschmolzen wird. Ferner schlägt es sich auf dem negativen Pol eines äusserst schwachen, elektrischen Stromes nieder, wenn die Flüssigkeit um diesen Pol salpetersaures Wismuthoxyd enthält (109). Nach VOGEL (110) erhält man das Oxydul, wenn basisch-salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefässen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird. Es bildet sich hierbei ein kohlenschwarzes Pulver, welches nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser im luftleeren Raume zu trocknen ist. Dasselbe verbrennt beim Erhitzen an der Luft wie Zunder zu gelbem Oxyd und ist in Salzsäure völlig löslich. Von verdünnter Salpetersäure dagegen wird es zerlegt in Oxyd, das in Lösung geht, und in Wismuth, das als metallisches Pulver zurück bleibt. Das so dargestellte Oxydul enthält indessen nach BERZELIUS und ARPPE (111) stets Zinn. Nach SCHNEIDER (112) erhält man Wismuthoxydul neben viel Schwefelwismuth beim Erhitzen des Doppelsalzes von schwefelsaurem Wismuth und schwefelsaurem Kali im Wasserstoffstrom auf 300°.

Mischt man neutrale Lösungen von weinsteinsaurem Wismuthoxyd-Kali und weinsteinsaurem Zinnoxydul-Kali, versetzt die Mischung tropfenweise mit Kalilauge, bis die entstandene Trübung wieder verschwindet und fügt kohlensaures Natron hinzu, so entsteht ein dunkelbrauner, voluminöser Niederschlag von basisch-zinnsaurem Wismuthoxydul. Beim Trocknen im Kohlensäurestrom bei 100° vereinigt sich derselbe zu glasartig spröden Stücken, welche ein schwarzbraunes Pulver geben. Dasselbe stellt ein Hydrat dar, das über 100° erhitzt sein Wasser verliert. Das Hydrat ist durch Salpetersäure leicht zersetzbar, nach dem Glühen wird es aber von derselben nicht mehr angegriffen. Die so dargestellte Verbindung enthält indessen stets Zinnsäure, die ihr durch Kalilauge nicht vollständig entzogen werden kann (SCHNEIDER).

In reinem Zustande lässt sich das Wismuthoxydul darstellen, wenn man zu einer Lösung von 1 Aequivalent Wismuthoxyd in möglichst wenig Salzsäure eine Lösung von 1 Aequivalent Zinnchlorür giesst und die klare Mischung in verdünnte Kalilauge bringt. Es entsteht ein voluminöser, dunkelbrauner Niederschlag, der noch Zinnsäure enthält, welche ihm durch Behandeln mit Kalilauge bei 40° entzogen werden kann. Es hinterbleibt hierbei ein schweres, schwarzgraues Pulver von krystallinischer Beschaffenheit, das durch Säuren unter Abscheidung von metallischem Wismuth gelöst wird. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, nimmt es schnell Sauerstoff auf, bei Luftzutritt erhitzt verglimmt es augenblicklich zu gelbem Oxyd. SCHNEIDER (112) giebt der so dargestellten Verbindung die Formel $2Bi_2O_2 + H_2O$. Bei Luftabschluss geglüht verwandelt sie sich in ein hellgraues Pulver und erleidet dann selbst bei längerem Liegen an der Luft keine Oxydation.

Wird Wismuth mit Phosphor in die Reductionsflamme des Löthrohrs gebracht, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten beruht nach BERZELIUS (113) auf der Bildung von Wismuthoxydul.

Alkalische Kaliumpermanganatlösung verwandelt Wismuthoxydul in ein Gemenge von Wismuthtetroxyd und -pentoxyd (114).

Das Wismuthoxydul ist aufzufassen als eine Verbindung zweier Atome des dreiwerthigen Wismuths, deren jedes mit einem Sauerstoffatom verbunden ist:

$$\begin{array}{l} Bi = O \\ \;| \\ Bi = O. \end{array}$$

2. Wismuthoxyd, Bi_2O_3. Das gelbe Wismuthoxyd, welches sich beim Erhitzen des Wismuths an der Luft bildet, scheint schon zu AGRICOLA's Zeiten bekannt gewesen und als Farbe benutzt worden zu sein (1). Wismuthoxyd kommt natürlich vor als Wismuthocker oder Wismuthblüthe und zwar in gelben, durch Eisenoxyd u. s. w. gefärbten, derben oder pulvrigen Massen. Künstlich kann es gewonnen werden durch Erhitzen des Wismuths bei Luftzutritt, wobei sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls eine Haut von Wismuthoxyd, Wismuthglätte bildet. Wird Wismuth vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, so bildet sich ein gelber Beschlag von Wismuthoxyd. Am reinsten erhält man das Oxyd als gelbes Pulver durch längeres Erhitzen von basischem Wismuthnitrat oder -carbonat. Bei starkem Erhitzen färbt sich das Oxyd rothgelb und schmilzt dann zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder gelb wird. Ein krystallinisches Oxyd erhält man durch neunzehnstündiges Erhitzen von Wismuthnitrat mit Wasser auf 200° (115). Eine andere, graue, krystallinische Modifikation des Wismuthoxyds beschreiben P. MUIR und HUTCHINSON (115). Versetzt man eine Lösung von Wismuthnitrat in Salpetersäure mit Cyankalium und erhitzt den rothbraunen Niederschlag mit Kalilauge zum Sieden, so geht derselbe in Wismuthoxyd über, welches nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkelgraues, krystallinisches Pulver darstellt und unter dem Mikroskop tetraëdrische Formen zeigt. An der Luft erhitzt, nimmt es schnell die Farbe des gewöhnlichen Wismuthoxyds an, ohne die Krystallform zu verlieren. Das specifische Gewicht des Wismuthoxyds beträgt 9·0444 (43).

Das aus salpetersaurem Wismuth gewonnene Wismuthoxyd ist von HEMPEL (117) als Aufschliessungsmittel für Silicate an Stelle des Bleioxyds empfohlen worden.

Früher wurde behauptet, dass das aus Wismuthsubnitrat dargestellte Wismuthoxyd lichtempfindlich sei (118), doch beruht diese Erscheinung nach SCHNEIDER (119) auf einem Silbergehalt des basisch salpetersauren Wismuths. Wismuthoxyd, welches aus destillirtem Wismuthchlorid gewonnen worden ist, ist nicht lichtempfindlich.

Das Wismuthoxyd besitzt die Eigenschaften eines basischen Oxydes. Es bildet gut charakterisirte neutrale und basische Salze. Durch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle wird es in der Glühhitze, durch Kalium und Natrium in gelinder Hitze zu Metall reducirt (GAY-LUSSAC und THÉNARD). Beim Erhitzen mit Schwefel geht es in Schwefelwismuth über. Mit Phosphortrichlorid soll es nach MICHAELIS (120) nach der Gleichung: $7Bi_2O_3 + 7PCl_3 = 2Bi_2(PO_3)_3 + 8BiCl_3 + 2BiOCl + POCl_3$, reagiren.

Das Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Versetzt man die Lösung eines Wismuthsalzes mit Kalilauge, so scheidet sich Metahydrat, $BiO \cdot OH$, als weisser, amorpher Niederschlag aus. Bei mässiger Wärme getrocknet bildet derselbe ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Folge seines Charakters als schwache Base in Säuren unter Bildung von Wismuthsalzen auflöst. Erhitzt man das gefällte Hydrat in der alkalischen Flüssigkeit zum Sieden, so geht es in gelbes, wasserfreies Oxyd über, das dabei meistens in kleinen, glänzenden Nadeln auftritt (121). Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Oxydhydrat geht bei Gegenwart von Glycerin wieder in Lösung, aus welcher durch einen Zusatz von Traubenzucker metallisches Wismuth in feiner Vertheilung ausgeschieden wird. LÖWE (122) empfahl daher eine solche Lösung als Reagenz auf Traubenzucker.

Die Bildungswärme der Verbindung $Bi_2O_3 + 3H_2O$ beträgt nach THOMSON (123) 137740 cal.

Halogenderivate des Wismuthoxydhydrats.

Das Metawismuthhydroxyd, $BiO \cdot OH$, bildet ein Chlorid, Bromid, Jodid und Fluorid.

Wismuthoxychlorid, BiOCl, Basisch-Wismuthchlorid, wird aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung des Wismuths durch Wasser gefällt. Bringt man Wismuthoxyd in Salzsäure, so findet so lange Lösung statt, bis ein Sättigungspunkt erreicht ist, bei dem eine weitere Lösung nicht erfolgt und weiter zugesetztes Oxyd in Oxychlorid übergeführt wird. Das Oxychlorid stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar vom spec. Gew. 7·2 (124). Nach älteren Untersuchungen von PHILLIPS (125) und HEINTZ (126) soll das Wismuthoxychlorid wasserhaltig sein. Nach RUGE (127) kommt sowohl der lufttrocknen, wie der bei 125° getrockneten Verbindung die Formel $Bi_2O_3 + 2BiCl_3 + H_2O$ zu. Dieser Körper soll beim Erhitzen im Glasrohr seine Zusammensetzung nicht verändern, bis die Temperatur bis zum Erweichen des Glases gestiegen ist; dann entweicht plötzlich der Wassergehalt mit Heftigkeit, während die wasserfreie, nach dem Erkalten rein weisse Verbindung zurückbleibt. Bei noch höherer Temperatur entweicht Wismuthchlorid. Diese wasserfreie Verbindung erhielt JACQUELAIN (128) durch Einleiten von Wasserdampf in geschmolzenes Wismuthchlorid. Hingegen kommt nach ARPPE (121), OESTEN und ROSE (129) dem durch Wasser gefällten und bei 100° getrockneten Salz die Formel BiOCl zu. Nach JACQUELAIN soll das wasserfreie Salz bei starkem Glühen keine weitere Veränderung erleiden, während ARPPE dabei ein Oxychlorid, $Bi_7O_9Cl_3$, erhielt, welches wohl

als ein Gemenge von Wismuthoxyd mit basischem Chlorwismuth zu betrachten ist. Ein Wismuthoxychlorid der Zusammensetzung, $Bi_3O_2Cl_3$, wollen MUIR und HOFFMEISTER (107) neben Wismuthchlorid durch Einwirkung von Chlor auf Wismuth erhalten haben. Ein anderes Oxychlorid, $Bi_3Cl_3O_2$ oder $Bi_4Cl_4O_3$, soll nach MUIR (130) beim Sublimiren des Wismuthchlorids entstehen.

Die Bildungswärme der Verbindung $BiOCl + H_2O$ beträgt nach THOMSON (123) 88180 cal.

In Wasser ist das Wismuthoxychlorid ganz unlöslich, so dass es ROSE (131) zur quantitativen Abscheidung des Wismuths aus seinen Lösungen empfiehlt. Löslich dagegen ist es in weinsaurem Natron-Kali (132).

Das Wismuthoxychlorid dient unter dem Namen Schminkweiss *(Blanc d'Espagne)* oder Perlweiss *(Blanc de perle)* als Schminke. Das erstere wird durch Eintröpfeln einer stark verdünnten Wismuthnitratlösung in eine stark verdünnte Natriumchloridlösung, letzteres durch Eintröpfeln einer Wismuthnitratlösung in stark verdünnte Salzsäure gewonnen (133).

Wismuthoxybromid, BiOBr, entsteht als weisses, in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoffsäure lösliches Pulver durch Zersetzung des Wismuthbromids durch Wasser (134).

Wird Wismuthoxydul mit Brom erhitzt, so entsteht nach MUIR (135) ein Oxybromid der Formel, $Bi_{11}Br_7O_{13} = 7BiOBr + 2Bi_2O_3$, als luftbeständiges, nicht flüchtiges, graugelbes, in Wasser unlösliches Pulver, während bei der Einwirkung von Brom auf Wismuthoxyd die Verbindung $(BiO)_{11}O_2Br_7 = 7BiOBr + 2Bi_2O_3$ entstehen soll (136). Derselbe Autor erwähnt die Verbindung $Bi_8Br_6O_{15}$ (137).

Wismuthoxyjodid, BiOJ, erhält man in ganz reinem Zustande, indem man Wismuthjodid so lange mit Wasser kocht, bis es sich in ein bräunliches Pulver verwandelt hat (138). Es entsteht ferner durch Kochen von basischem Wismuthnitrat mit Jodkaliumlösung (139). Das Wismuthoxyjodid hat als *Bismuthum oxyjodatum* in neuerer Zeit wegen seiner antiseptischen Eigenschaften arzneiliche Verwendung gefunden. Es wird zu diesem Zweck entweder nach KASPAR (140) dargestellt, indem man Wismuth, das in möglichst wenig Salpetersäure gelöst ist, mit verdünnter Jodkaliumlösung mischt, oder nach B. FISCHER (141) durch Lösen von Wismuthnitrat in Eisessig und Eintragen dieser Lösung in eine verdünnte Jodkalium- und Natriumacetatlösung. Nach ARSTRE (142) ist nur der aus Wismuthjodidlösung durch Wasser gefällte Niederschlag von constanter Zusammensetzung, während alle nach andern Methoden dargestellten Präparate Gemenge der Verbindungen, $BiOJ \cdot Bi_2O_3$ und $BiO(NO_3)$, sind.

Das bei 100° getrocknete Wismuthoxyjodid bildet ein lebhaft ziegelrothes, schweres Pulver, welches sich bei 500 bis 600facher Vergrösserung als aus kleinen, röthlich durchscheinenden, kubischen Kryställchen bestehend erweist. Verdünnte Mineralsäuren lösen das Wismuthoxyjodid unter Bildung von Wismuthjodid und des der Säure entsprechenden Wismuthsalzes, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es unter Abscheidung von freiem Jod.

Wismuthoxyfluorid, BiOFl, wird von GOTT und MUIR (106) als ein schweres, weisses Pulver vom spec. Gew. 7·5 beschrieben.

3. Wismuthtetroxyd, Bi_2O_4. Die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Wismuths durch Glühen des Oxyds mit Kali wurde zuerst von BUCHHOLZ und BRANDES (1) 1818 beobachtet. Seitdem sind die höheren Oxyde des Wismuths vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, die zahl-

reiche zum Theil sich widersprechende Angaben über die Oxydationsprodukte gezeitigt haben. Nach ARPPE (97) erhält man das Wismuthtetroxyd als braunes Pulver durch Fällen eines Wismuthsalzes mit Kali bei Gegenwart von freiem Chlor und Kochen des Niederschlages. Dasselbe hält aber hartnäckig etwas Wasser zurück, von dem es selbst bei 150° nicht völlig befreit werden kann. ARPPE nannte die so erhaltene Verbindung Wismuthsuperoxyd. HEINTZ (125) erhielt eine Verbindung der Zusammensetzung Bi_2O_4 als ockergelbes Pulver, als er Wismuthoxyd in höchst concentrirter Kalilauge suspendirte und in die Mischung Chlor einleitete. Dieser Niederschlag enthielt ausser Wismuthtetroxyd noch Kali und Wismuthoxyd, welche durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden konnten. Nach FREMY (143) wird das Wismuthtetroxyd in reichlichster Ausbeute erhalten, wenn 1 Thl. Wismuthoxyd, 1 Thl. chlorsaures Kali und 2 Thle. Aetznatron in einer schmiedeeisernen Schale zusammengeschmolzen werden. Die anfangs gelb gefärbte Masse nimmt bald unter lebhaftem Schäumen eine dunklere Farbe an. Zur Vollendung der Reaction muss das Erhitzen etwa eine Stunde fortgesetzt werden. Rascher verläuft die Reaction, wenn man gleiche Theile Wismuthoxyd und chlorsaures Kali vor der Zugabe des Aetznatrons zusammenreibt und für sich erhitzt, wobei ein lebhaftes Erglühen stattfindet. Giebt man sodann Aetznatron zu, so schmilzt das Ganze zu einer dunkelbraunen Masse, nach deren Auslaugen mit Wasser eine wasserhaltige Verbindung von Wismuthsäure und Natron hinterbleibt. Wird diese mit kalter, verdünnter Salpetersäure angerührt, so geht Natron in Lösung, während sich unter Entwicklung von Sauerstoff dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxydhydrat zu Boden setzt. Die durch Einwirkung des chlorsauren Kalis entstandene Wismuthsäure wird hierbei unter Sauerstoffabgabe zersetzt, indem sich intermediäre Produkte bilden, welche als wismuthsaure Wismuthoxyde aufgefasst werden können. Das so erhaltene Hyperoxydhydrat besitzt die Zusammensetzung $Bi_4O_8 \cdot H_2O$. Der Wassergehalt dieser Verbindung scheint die ältere Annahme zu rechtfertigen, dass das Wismuthtetroxyd nicht als besondere Oxydationsstufe des Wismuths, sondern als wismuthsaures Wismuthoxyd aufzufassen ist. Demnach wäre obige Verbindung, $Bi_2O_3 \cdot Bi_2O_5 \cdot H_2O$ (144).

BÖTTCHER (145) empfiehlt, basisch salpetersaures Wismuth in geschmolzenes Natronhydrat einzutragen und unter fortwährendem Umrühren so lange zu erhitzen, bis die Masse fast schwarz geworden ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe gepulvert, mit Wasser ausgekocht und das hinterbleibende röthlichbraune Pulver mit Salpetersäure digerirt. Neuerdings haben MUIR und HOFFMEISTER (136) die Bedingungen untersucht, unter denen das Tetroxyd auf nassem Wege darzustellen ist. Danach leitet man Chlor so lange in zum Sieden erhitzte Kalilauge vom spec. Gew. 1·35, welche Wismuthoxyd suspendirt enthält, bis der entstehende Niederschlag homogen geworden ist und deutlich chocoladenbraune Farbe angenommen hat. Darauf wird derselbe mit heissem Wasser gewaschen, 12 bis 16 Stunden mit verdünnter Salpetersäure in Berührung gelassen, bis die Farbe in braungelb übergegangen ist, durch Auswaschen von Salpetersäure befreit und mit einer starken Lösung von Natriumhypochlorid gekocht, bis er ein homogenes, schweres, gelbbraunes Pulver darstellt. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung Bi_2O_4. Das Hydrat, $Bi_2O_4 + H_2O$, entsteht nach denselben Autoren durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Wismuthpentoxyd. Dasselbe wird bei 160° wasserfrei. Ein zweites Hydrat, $Bi_2O_4 + 2H_2O$, erhält man durch Einwirkung von nicht zu verdünnter Salpetersäure auf das Hydrat

des Wismuthpentoxyds, $Bi_2O_5 + H_2O$ (146). Das wasserfreie Tetroxyd nimmt bei mehrtägigem Stehen an feuchter Luft bis 10·23 ₰ Wasser auf, erleidet aber dann Zersetzung unter Bildung von Wismuthoxydhydrat (136). Das von MUIR und HOFFMEISTER dargestellte Wismuthtetroxyd besitzt bei 20° das spec. Gew. 5·60, das Hydrat $Bi_2O_4 + 2H_2O$ 5·80.

Auch auf elektrolytischem Wege ist das Wismuthtetroxyd zu gewinnen. POGGENDORFF (147) bemerkte zuerst, dass eine polirte und arsenfreie Wismuthplatte als Anode in einer concentrirten Kalilösung in Folge der Bildung von Wismuthtetroxyd allmählich die Farbe der NEWTON'schen Ringe annimmt.

Das Hydrat, $Bi_2O_4 + 2H_2O$, scheidet sich nach WERNICKE (148) auf der Platinelektrode ab, wenn man einen elektrischen Strom durch die Auflösung von weinsaurem Wismuth-Natron leitet.

Ein orangefarbenes Superoxyd der Formel, $(Bi_4O_9)_2 = 3Bi_2O_5 \cdot Bi_2O_3$, entsteht nach C. HOFFMANN (146) durch Kochen von Wismuthsäure oder ihres Kaliumsalzes mit Essigsäure.

4. Wismuthsäureanhydrid, Bi_2O_5, Wismuthpentoxyd. Leitet man Chlor in Kalilauge, welche Wismuthhydroxyd suspendirt enthält, und kocht die Mischung, so entstehen rothbraune bis dunkelviolett gefärbte kalihaltige Verbindungen. Die Zusammensetzung derselben wechselt je nach der Concentration der Kalilauge, nach der Temperatur, bei der das Einleiten des Chlors stattfindet, und nach der Menge des zum Auswaschen benutzten Wassers. Es sind daher die über diese Verbindungen in der Litteratur befindlichen Angaben zum Theil widersprechender Natur. ARPPE (97) glaubte durch Einleiten von Chlor in eine siedende, in grossem Ueberschuss befindliche Lösung von Aetzkali, welche Wismuthoxyd suspendirt enthielt, Wismuthsäurehydrat, $Bi_2O_5 + H_2O$, durch Anwendung eines geringeren Ueberschusses von Kalilauge Wismuthsäureanhydrid, Bi_2O_5, erhalten zu haben. Nach SCHRADER und C. HOFFMANN (146) muss diese Wismuthsäure kalihaltig gewesen sein. SCHRADER (149) zeigte, dass es, um zu den höchsten Oxydationsstufen zu gelangen, nicht zweckmässig ist, allzu concentrirte Lösungen von Kalihydrat anzuwenden, weil dann statt des in alkalischer Lösung kräftig oxydirend wirkenden Hypochlorits das unter diesen Umständen nicht oxydirend wirkende Chlorat entsteht. Durch Einleiten von Chlor in der Kälte in 500 Grm. 10proc. Kalilauge, welcher 20 Grm. Wismuthhydroxyd zugesetzt waren, erhielt C. HOFFMANN eine dunkelbraune Verbindung der Zusammensetzung $Bi_{12}O_{29}K_2 = 2BiO_3K + 4Bi_2O_5 + Bi_2O_3$. Nach dreimaliger Wiederholung des Chloreinleitens wurde dieses Produkt etwas dunkler erhalten und hatte jetzt die Zusammensetzung $Bi_{12}O_{31}K_2 = 2BiO_3K + 5Bi_2O_5$, enthielt also nur noch pentavalentes Wismuth. Diese Verbindung wird von verdünnter Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung, von Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst. Bei Anwendung von 40 Grm. Wismuthhydroxyd und 450 Grm. 33proc. Kalilauge resultirt ein dunkelrothbraunes Pulver, $Bi_3O_8K = BiO_3K + Bi_2O_5$. Durch kohlensäurehaltiges Wasser wird diese Verbindung in einen hellleberbraunen Körper, $Bi_{13}O_{33}K = BiO_3K + 6Bi_2O_5$, umgewandelt. Beim Einleiten von Chlor in 450 Grm. einer heissen 33proc. Kalilauge, die mit 40 Grm. Wismuthhydroxyd versetzt war, resultirte ein fast schwarzer Körper von krystallinischem Aussehen und der Zusammensetzung $Bi_3O_6K = BiO_3K + Bi_2O_3$. Der Vorgang, welcher bei der Oxydation des Wismuthoxyds in alkalischer Lösung stattfindet, ist demnach folgender: Das Wismuthoxyd wird durch Aufnahme von Sauerstoff zunächst zu basischen Kalium-Bismuthylsalzen oxydirt, welche, je nach der

Concentration der Lauge und Dauer der Behandlung, noch mehr Sauerstoff aufnehmen und zuletzt in das Kaliumsalz einer nfachen Wismuthsäure übergehen. Die so entstandenen Kaliumbismuthate sind nach dem Typus $2BiO_3K + nBi_2O_5$ zusammengesetzt, von rothbrauner bis dunkelviolettbrauner Farbe und um so kalireicher, je concentrirter die Kalilauge ist. Durch siedendes Wasser werden sie in etwas hellere, kaliärmere Verbindungen übergeführt.

MUIR, HOFFMEISTER und ROBBS (150) stellten das Monohydrat der Wismuthsäure, $Bi_2O_5 + H_2O$, dar, indem sie den dunkelbraunen Niederschlag, den Chlor in mit Wismuthoxyd versetzter Kalilauge hervorbringt, mit concentrirter Salpetersäure kochten, bis er scharlachroth geworden war. Bei 125° verliert diese Verbindung Wasser und soll dann Wismuthsäureanhydrid, Bi_2O_5, darstellen, welche an feuchter Luft wieder Wasser aufnimmt.

Die jüngste Vorschrift zur Darstellung von Wismuthsäure von G. ANDRÉ (151) empfiehlt, 20 Grm. Wismuthbromid und 40 Grm. Kaliumbromid in 60 Cbcm. Wasser zu lösen, mit überschüssigem Brom zu versetzen und das Gemisch in überschüssige, nahezu siedende Kalilauge einzutröpfeln. Der braunrothe Niederschlag zeigt die Zusammensetzung $4BiO_3K + 3BiO_3H$, und geht durch wochenlanges Auswaschen in $BiO_3K + BiO_3H$ über. Durch verdünnte, warme Salpetersäure wird beiden Körpern der Kaliumgehalt entzogen und es hinterbleibt ziegelrothe Wismuthsäure, BiO_3H, oder auch häufig ein äquimolekulares Gemisch von BiO_3H und Bi_2O_5. Die Darstellung des neutralen Salzes, BiO_3K, durch Behandeln reiner Wismuthsäure mit Kalilauge gelingt nicht, vielmehr erhielt ANDRÉ hierbei ein saures Salz, das annähernd der Formel $4HBiO_3 + KBiO_3$ entsprach.

Wismuthpentoxyd wird in nahezu reinem Zustande nach HASEBROEK (152) auch erhalten, wenn man eine saure Lösung eines Wismuthsalzes mit einem möglichst grossen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd versetzt und diese Lösung allmählich in concentrirtes Ammoniak fliessen lässt, wobei unter Sauerstoffentwicklung ein orangerother Niederschlag ausfällt. Derselbe ist amorph, bräunt sich beim Erhitzen und schmilzt endlich zu krystallinischem Wismuthoxyd

BÖDECKER (153) glaubt durch Versetzen einer Wismuthnitratlösung mit Cyankalium ein Wismuthsäurehydrat, $Bi_2O_3 + 2H_2O$, als dunkelbraunes Pulver erhalten zu haben. Nach C. HOFFMANN ist dieses Pulver lediglich Schwefelwismuth, welches von einem Schwefelgehalt des Cyankaliums herrührte.

Das spec. Gew. des Wismuthsäureanhydrids beträgt nach MUIR (136) 5·10, das des Monohydrats $Bi_2O_5 \cdot H_2O$, 5·75.

Salze des Wismuths.

Während sich das Antimonoxyd noch wie eine schwache Säure verhält, tritt beim Wismuthoxyd der metallische Charakter des Wismuths hervor; dasselbe ist daher eine Base, welche mit Säuren Salze bildet, die sich von den betreffenden Säuren in der Weise ableiten, dass in ihnen entweder je 3 At. Wasserstoff durch das dreiwerthige Wismuth ersetzt sind, oder dass je 1 At. Wasserstoff durch den einwerthigen Atemcomplex BiO (Bismuthyl) vertreten ist. Erstere Salze werden als neutrale bezeichnet; dieselben gehen durch Einwirkung von Wasser unter Abgabe eines Theiles ihrer Säure in letztere über, welche basische genannt werden, z. B.

$$Bi\begin{cases}NO_3\\NO_3\\NO_3\end{cases} + 2H_2O = Bi\begin{cases}NO_3\\OH\\OH\end{cases} + 2HNO_3$$

Neutrales Wismuthnitrat — Basisches Wismuthnitrat ($BiO \cdot NO_3 + H_2O$).

Die Salze des Wismuths werden erhalten entweder durch Auflösen des Metalls, des Oxyds oder des Hydroxyds in der betreffenden Säure, oder durch Fällung der Lösung des Wismuthnitrats in verdünnter Salpetersäure durch ein Alkalisalz der betreffenden Säure. Die organischen Wismuthsalze sind in Wasser nur wenig oder gar nicht löslich. Von Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser werden sie sämmtlich gelöst, fallen aber aus diesen Lösungen durch Zusatz von viel Wasser als basische Salze wieder aus.

Chlorsaures Wismuth. Wässrige Chlorsäure wirkt lösend auf Wismuthhydroxyd, beim Eindampfen der Lösung tritt aber Zersetzung ein (154).

Ueberchlorsaures Wismuth. Wirkt eine wässrige Lösung von Ueberchlorsäure auf Wismuthpulver, so wird dieses in ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver verwandelt, welches nach P. Muir (155) die Zusammensetzung $BiO \cdot ClO_4$ besitzt. In Mineralsäuren ist das Salz löslich, bei Rothglühhitze zersetzt es sich unter Bildung von Wismuthchlorid.

Bromsaures Wismuth. Uebergiesst man frisch gefälltes Wismuthhydroxyd mit Bromsäure, so wird nur ein geringer Theil derselben gelöst, während sich der Rest in ein basisches Salz verwandelt. Die saure Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen eine kleine Menge eines Salzes, welches vielleicht die neutrale Verbindung darstellt. Dasselbe zerfliesst an der Luft und wird von Wasser zerlegt. Das basische Salz stellt ein weisses, nicht krystallinisches Pulver dar, welches Wasser enthält, das bei 150 bis 200° entweicht, worauf bei höherer Temperatur heftige Zersetzung eintritt (156).

Jodsaures Wismuth. Aus der Lösung eines Wismuthsalzes fällt jodsaures Natron einen weissen, in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure sehr schwer löslichen Niederschlag von basisch-jodsaurem Wismuth (157). Aus essigsaurer Lösung wird das Wismuth durch Jodsäure quantitativ als jodsaures Wismuth ausgefällt (158).

Unterschwefligsaures Wismuth. Eine mit unterschwefligsaurem Natron versetzte Lösung eines Wismuthsalzes wird weder durch Wasser noch durch Alkohol getrübt, zersetzt sich aber freiwillig nach einiger Zeit unter Abscheidung von Schwefelwismuth. Die alkoholische Lösung giebt mit Kaliumsalzen einen gelben Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist, von Alkohol aber vollkommen als Krystallpulver niedergeschlagen wird. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung $(S_2O_3)_3BiK_3 + H_2O$. Sie kann in langen, gelbgrünen Nadeln erhalten werden und ist ihrer völligen Unlöslichkeit in Alkohol wegen von Carnot (159) zur Bestimmung des Kaliums empfohlen worden. Aus stark sauren Lösungen wird das Wismuth durch unterschwefligsaures Natron als Schwefelwismuth gefällt. Vortmann (160) schlug daher vor, das unterschwefligsaure Natron an Stelle des Schwefelwasserstoffs zur Ausfällung des Wismuths bei der Analyse zu verwenden.

Schwefligsaures Wismuth. Ein schwefligsaures Wismuthsalz stellte Muspratt (161) durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das salpetersaure Salz dar. Er erhielt eine in Wasser und wässriger, schwefliger Säure unlösliche Verbindung, welche beim Erhitzen fast ihren ganzen Säuregehalt abgab. Lässt man Wismuth-

oxyd längere Zeit in concentrirter, wässriger Lösung von schwefliger Säure stehen, so bildet sich ein in Wasser unlösliches, basisches Salz der Zusammensetzung $2Bi_2O_3 \cdot 3SO_2 \cdot 5H_2O$ (162). Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf eine Lösung von Wismuthnitrat in verdünnter Salpetersäure entstehen folgende Verbindungen, welche sämmtlich als Gemenge von Bismuthylsulfit, $(BiO)_2SO_3$, mit drittelbasischem Wismuthsufit, $Bi(OH)SO_3$, aufgefasst werden können:

$(BiO)_2SO_3 + 3Bi(OH)SO_3 + H_2O$, $2(BiO)_2SO_3 + 3Bi(OH)SO_3 + 2H_2O$, $4(BiO)_2SO_3 + Bi(OH)SO_3 + 5H_2O$, $9(BiO)_2SO_3 + Bi(OH)SO_3 + 2H_2O$, $3(BiO)_2SO_3 + 7Bi(OH)SO_3$ (163).

Schwefelsaures Wismuth. Die schwefelsauren Salze des Wismuths hat HEINTZ (126) zuerst dargestellt und analysirt. Derselbe giebt drei Verbindungen an, denen er folgende Formeln zuertheilt: 1. $Bi_2O_3 \cdot SO_3$, 2. $Bi_2O_3 \cdot 2SO_3 + 3H_2O$, 3. Salz 1 in Verbindung mit Wasser: $Bi_2O_3 \cdot SO_3 + 2H_2O$. RUGE (164) nennt das letztere Salz in Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser und giebt an, dass er dasselbe durch Kochen mit Wasser nicht mehr in eine basischere Verbindung überführen konnte. Bringt man nach LEIST (165) Wismuthoxyd in mässig verdünnte Schwefelsäure, so scheint sich dasselbe anfangs zu lösen, bald darauf aber fällt der grösste Theil als basisches Salz in Gestalt eines schweren, weissen Pulvers aus. Dieser Niederschlag löst sich erst wieder in sehr viel heisser Schwefelsäure. Dampft man jetzt ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, und lässt erkalten, so erhält man seideglänzende Nadeln der Zusammensetzung: $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 + 7H_2O$ oder $BiH(SO_4)_2 + 3H_2O$. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, giebt aber an dasselbe Schwefelsäure ab. Ein anderes Mal enthielt dasselbe Salz 9 Mol. Krystallwasser. Nach mehrtägigem Auswaschen mit heissem Wasser zeigte es die Zusammensetzung $4Bi_2O_3 \cdot 3SO_3 + 15H_2O$. Das neutrale Salz, $Bi_2(SO_4)_3$, entsteht nach LAGERHJELM (166) durch Auflösen von Wismuth in concentrirter Schwefelsäure. Nach SCHULTZ-SELLACK (167) erhält man es beim Abdampfen der Lösung von Wismuthoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in feinen Nadeln, welche sich nahe bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen lassen. G. HENSGEN (168) erhielt es in glänzenden, sehr hygroskopischen Nadeln durch Eintragen von Schwefelwismuth in concentrirte Schwefelsäure und Abdampfen der überschüssigen Säure. Bei der Digestion des Salzes mit Wasser von verschiedener Temperatur entstanden basische Salze, deren Analyse zu folgenden Formeln führte: $Bi_2O_3(SO)_3)_3 + 3H_2O$, $2[Bi_2O_3(SO_3)_3] + 7H_2O$, $Bi_2O_3 \cdot SO_3 + H_2O$. Das neutrale Salz absorbirt 3 Mol. Chlorwasserstoff und bildet dann eine feste Masse, welche wahrscheinlich das Chlorsulfat darstellt. Wird Wismuthsulfat in einem trocknen Ammoniakstrom erhitzt, so wird es vollständig reducirt (169). Erhitzt man überschüssiges Natriumsulfat mit Wismuthnitrat, Wasser und etwas Salpetersäure auf 250°, so erhält man mikroskopische, farblose Nadeln eines basischen Sulfats: $(Bi_2O_3)_3 \cdot (SO_3)_2 + 2H_2O$. Diese Verbindung wird von Wasser weder gelöst noch zerlegt (170).

Ueber Fluorescenzerscheinungen, welche geringe Mengen von Wismuthsulfat den Sulfaten der alkalischen Erden ertheilen und über die Spectra dieser Fluorescenzen s. LECOQ DE BOISBAUDRAN (171).

Schwefelsaures Wismuth-Kalium, $K_3Bi(SO_4)_3$, erhielt HEINTZ (126) durch Vermischen einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Wismuth mit einer Lösung von neutralem oder saurem schwefelsauren Kali.

Kaliumwismuthalaun, $KBi(SO_4)_2$, entsteht nach IRA REMSEN (172) in nadelförmigen Krystallen, wenn Monokaliumchlorowismuthit, $KBiCl_4 + H_2O$, bis

zur Austreibung der Salzsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird sie unter kaltem Abscheidung von Bismuthylsulfat, $(BiO)_2 \cdot SO_4 + H_2O$, zersetzt. Natriumwismuthalaun, $Na \cdot Bi(SO_4)_2$, und Ammoniumwismuthalaun, $NH_4Bi(SO_4)_2$, fallen als krystallinische Niederschläge aus, wenn man eine salpetersaure Wismuthlösung mit einer Lösung von saurem, schwefelsaurem Natron bezw. Ammonium versetzt (173).

Salpetersaures Wismuth, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$. Das neutrale Wismuthnitrat wird gewonnen durch Auflösen des gepulverten Metalls in Salpetersäure und Eindampfen der so gewonnenen Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle sind mit salpetersäurehaltigem Wasser zu waschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Enthält das angewandte Wismuth noch Spuren von Arsen, so ist die salpetersaure Lösung durch arsensaures Wismuth getrübt, anderenfalls ist sie vollkommen klar. Das so gewonnene Nitrat bildet grosse, säulenförmige Krystalle, deren Zusammensetzung von Berzelius (174), Heintz (175), Gladstone (176), Ruge (177) und Yvon (178) ermittelt wurde. Die Krystalle schmelzen bei 73° und verlieren schon bei 78° Wasser und Salpetersäure. Wird das Salz dieser Temperatur ausgesetzt, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet, so hinterbleibt eine Verbindung der Formel $2(BiO \cdot NO_3) + H_2O$, welche 260° erträgt, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. Wird das Salz nur so lange auf 78° erwärmt, bis es trocken geworden ist, so bildet sich die Verbindung $Bi_2O_3 \cdot 2N_2O_5 + H_2O$. Dasselbe basische Salz hinterbleibt, wenn das neutrale Wismuthnitrat mehrere Monate über Schwefelsäure und Aetzkali aufbewahrt wird (179). In sehr wenig Wasser löst sich das neutrale Wismuthnitrat zu einer sauren, stark ätzend wirkenden Flüssigkeit auf, welche durch weiteren Zusatz von Wasser Zersetzung erleidet, indem Salpetersäure abgespalten wird, welche noch einen kleinen Theil des Salzes in Lösung erhält, während die Hauptmenge desselben als basisch-salpetersaures Salz abgeschieden wird (180).

Versetzt man die salpetersaure Lösung des Wismuths mit der Lösung eines Doppelsalzes von Thalliumchlorid, -bromid oder -jodid mit dem entsprechenden Alkalisalz, so entsteht ein weisser, alles Thallium enthaltender Niederschlag, welcher von gesättigten Ammoniumsalzlösungen aufgenommen wird (181).

Basisch-salpetersaures Wismuth. Libavius machte im Jahre 1600 darauf aufmerksam, dass eine Wismuthlösung zum Unterschiede von Zinklösung durch Wasser Trübung erleidet. Lemery beschrieb in seinem *Cours de chymie* 1681 die Zubereitung des basisch-salpetersauren Wismuths, welches unter dem Namen »Spanisches Weiss« als Schminke Verwendung fand. Er empfahl, es durch Kochsalzlösung zu fällen, da es durch reines Wasser langsamer gefällt werde. Auch Boyle giebt 1675 an, dass die Auflösung des Wismuths in Salpetersäure durch gemeines Wasser gefällt werde. Dessenungeachtet glaubten noch später viele Chemiker, durch die Annahme einer Aehnlichkeit zwischen Wismuth und Blei verleitet, man müsse Salzwasser zur Darstellung des Schminkweisses verwenden, und der Niederschlag sei dem aus salpetersaurem Blei durch Salzwasser entstehenden Niederschlage analog zusammengesetzt, er sei »Hornwismuth«. Diese Ansicht wurde indessen 1739 von Pott endgültig widerlegt (1). In den Arzneischatz wurde das basisch-salpetersaure Wismuth *(Magisterium Bismuthi)* 1768 durch Odier eingeführt.

Die Zusammensetzung des durch Wasser aus der salpetersauren Auflösung des Wismuthnitrats gefällten Niederschlags ist je nach der Menge und Tempe-

ratur des zur Fällung verwendeten Wassers, je nachdem das ausgeschiedene basische Salz längere oder kürzere Zeit mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung bleibt und je nach der Dauer des Auswaschens verschieden. In Folge dessen weichen die zahlreichen Angaben darüber, welche von DUFLOS, (182), DULK (183), PHILLIPS (184), HERBERGER (185), ULLGREN (186), HEINTZ (175), BECKER (187), JANSSEN (188), LÖWE (189), RUGE (190), DITTE (191), LÜDDEKE (173) und YVON (178) herrühren, erheblich von einander ab. Die zahlreichen Verbindungen indessen, welche nach den älteren Angaben existiren sollen, sind nicht als chemische Individuen aufzufassen, sondern stellen lediglich Gemische des $\frac{1}{1}$ basischen Wismuthnitrats, $BiO \cdot NO_3 + H_2O$, und des Wismuthhydroxyds, $BiO \cdot OH$, dar.

Wird die Lösung des neutralen Wismuthnitrats in wenig Wasser, oder wird dieses Salz, mit wenig Wasser angerieben, in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich bald in mikroskopisch kleine Schuppen verwandelt und die Zusammensetzung $(BiO)NO_3 + H_2O$ oder $Bi \begin{cases} NO_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$ besitzt. Die durch die Zersetzung des neutralen Salzes abgespaltene Salpetersäure hält stets einen Theil des Wismuths als neutrales Nitrat in Lösung. In dem Maasse, wie die Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers steigt, resultirt ein an Wismuthoxyd reicheres, an Salpetersäure und Wasser ärmeres Präparat. Dieselbe Zersetzung wird durch längeres Auswaschen und durch Trocknen bei höherer Temperatur bewirkt. Setzt man das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so resultirt schliesslich ein Salz von der Zusammensetzung $BiO \cdot NO_3 + BiO \cdot OH$. Das in der von dem Basisch-Wismuthnitrat abgegossenen Flüssigkeit noch gelöste Wismuth kann durch Neutralisation der freien Salpetersäure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron ebenfalls als basisches Wismuthnitrat zur Abscheidung gebracht werden.

DITTE (192) untersuchte, bei welchem Verdünnungsgrade der Salpetersäure die Abscheidung des basischen Salzes beginnt. Danach löst eine Säure, welche im Liter 83 Grm. Salpetersäureanhydrid enthält, bei 70° Wismuthnitrat auf, ohne dasselbe zu verändern. Enthält die Flüssigkeit mehr Säure, so wird basisches Salz in neutrales verwandelt, bis die Grenze wieder erreicht ist.

Das Basisch-Wismuthnitrat bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopischen, kleinen, glänzenden, rhombischen Prismen besteht, deren Grösse und Ausbildung je nach der Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers verschieden sind. Das Salz röthet feuchtes Lackmuspapier. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in mässig verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Zum Glühen erhitzt, entlässt es Salpetersäure und Wasser, und es verbleibt als Rückstand Wismuthoxyd als gelbes Pulver. Ein theilweiser Verlust an Wasser und Salpetersäure tritt auch schon bei 100° ein. Die *Pharmacopoea germanica* verlangt ein Basisch-Wismuthnitrat von einem Gehalt von 79 bis 82 % Wismuthoxyd. Ein solches Präparat dürfte als Gemenge der Verbindungen $BiO \cdot NO_3 + H_2O$ und $BiO \cdot NO_3 + BiO \cdot OH$ in wechselnden Verhältnissen zu betrachten sein (193).

Ueber die physiologische Wirkung des Wismuthsubnitrats s. P. DALCHÉ und ED. VILLEJEAN (194).

Phosphorigsaures Wismuth. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von phosphoriger Säure mit einer Lösung von Wismuthchlorid, so fällt ein reichlicher, weisser Niederschlag, welcher beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt (ROSE).

Phosphorsaures Wismuth. Orthophosphorsaures Wismuth, $BiPO_4$, und pyrophosphorsaures Wismuth, $Bi_4(P_2O_7)_3$, scheiden sich als weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge beim Eintragen einer Lösung von Wismuthnitrat in verdünnter Salpetersäure in die Lösung von Natriumphosphat bezw. Natriumpyrophosphat aus (195). Aus einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Wismuthnitrat fällt zweibasisches, pyrophosphorsaures Natron einen voluminösen, weissen, amorphen Niederschlag, welcher in 24 Stunden in ein schweres, krystallinisches Pulver übergeht, das sich unter dem Mikroskop als aus zwei verschiedenen Arten von Krystallen bestehend erweist (196). Ein Wismuthmetaphosphat erhielt FLEITMANN (197) als krystallinische Masse durch Zusammenschmelzen von Wismuthoxyd mit überschüssiger Metaphosphorsäure. Ein basisches, phosphorsaures Salz, $2BiPO_4 \cdot 3Bi_2O_3$, ist von CAVAZZI (198) durch Fällen einer ammoniakhaltigen Lösung von Natriumphosphat mit einer Lösung von Wismuthcitrat erhalten worden.

Sulfophosphorsaures Wismuth. Wird fein gepulvertes Wismuth mit einem Ueberschuss von Phosphorpentasulfid erhitzt, so entsteht nach der Gleichung: $BiCl_3 + P_2S_5 = BiPS_4 + PSCl_3$, Wismuthsulfophosphat, welches beim Abkühlen zu einer krystallinischen, schwarzgrauen Masse erstarrt. Angezündet verbrennt dieselbe unter Entwicklung von schwefliger Säure. In Wasser ist sie unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren, beim Kochen mit Salzsäure zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung, in Königswasser unter Schwefelabscheidung (199).

Arsensaures Wismuth wird dargestellt durch Eintragen einer Lösung von Natriumarseniat in salpetersaure Wismuthlösung. Es besitzt nach dem Trocknen bei 120° die Formel $BiAsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, nach dem Glühen $BiAsO_4$, und stellt ein weisses, in Wasser und Salpetersäure ganz unlösliches Pulver dar. Seiner Unlöslichkeit wegen ist die Verbindung von SALKOWSKI (200) zur quantitativen Bestimmung des Wismuths empfohlen worden. Ein basisches Wismutharseniat, $2BiAsO_4 \cdot 3Bi_2O_3$, ist von CAVAZZI (198) auf dieselbe Weise, wie das entsprechende Phosphat, erhalten worden.

Antimonsaures Wismuth. Lässt man eine concentrirte Lösung von Kaliumantimoniat (6 Grm. in 100 Cbcm. Wasser) auf eine verdünnte Lösung des Ammonium-Wismuthdoppelsalzes der Citronensäure einwirken, so erhält man Wismuthantimoniat, $BiSbO_4 + H_2O = Bi_2O_3 \cdot Sb_2O_5 + 2H_2O$. Bei Anwendung grösserer Mengen des Citrats entsteht das basische Salz, $(3Bi_2O_3) \cdot Sb_2O_5 + H_2O = (BiO)_3SbO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (201).

Kohlensaures Wismuth. Ein neutrales Wismuthcarbonat ist nicht bekannt. Basisches Wismuthcarbonat, $(BiO)_2CO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus beim Eingiessen der salpetersauren Lösung des Nitrats in Natriumcarbonatlösung (202). Ein anderes basisches Wismuthcarbonat kommt als Wismuthspath oder Bismutit in graugelben, amorphen Massen natürlich vor.

Kieselsaures Wismuth, $Bi_4(SO_4)_3$, findet sich als Kieselwismuth oder Wismuthblende in kleinen, glänzenden, gelblich hellgrauen bis braunen Regulärtetraëdern im Erzgebirge und ist stets begleitet von Eisen- und Manganphosphat.

Chlorsaures Wismuth. Versetzt man eine Wismuthnitratlösung mit Kaliumchromat, so erhält man nach P. MUIR (203) einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag der Zusammensetzung $Bi_6Cr_2O_{15} = 2(BiO)_2CrO_4 + Bi_2O_3$. Behandelt man diese Verbindung mit Salpetersäure, so geht sie über in $Bi_2Cr_2O_9 = (BiO)_2Cr_2O_7$. Derselbe Körper entsteht, wenn man eine möglichst neutrale Wismuthnitratlösung in überschüssige Kaliumdichromatlösung eingiesst. Die Verbindung stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, welches sich beim Glühen zersetzt. Kocht man dasselbe einige Stunden mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich das zinnoberrothe, krystallinische Salz, $(BiO)_2CrO_4$, welches, mit wenig starker Salpetersäure gekocht, sich zum Theil zersetzt, zum Theil in rubinrothe Krystalle der Zusammensetzung $Bi_2Cr_4O_{15} + H_2O$ übergeht. Derselbe Autor nennt die Verbindungen $3Bi_2O_3 \cdot 7CrO_3$, $5Bi_2O_3 \cdot 11CrO_3 \cdot 6H_2O$, $3Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$. Alle diese Salze sind in Wasser unlöslich (204).

Ferridcyanwismuth, $Bi_3[Fe(CN)_6]_5$, wird nach MUIR (205) durch Fällen einer nahezu neutralen Lösung von Wismuthnitrat mit Ferridcyankalium als gelbbraunes, amorphes Pulver erhalten, das sich bei 100° theilweise zersetzt und, in kochendem Wasser suspendirt, Blausäure entwickelt.

Wismuth und Schwefel.

Man kennt zwei Verbindungen des Wismuths mit Schwefel: das dem Oxydul entsprechende Wismuthdisulfid, Bi_2S_2, und das dem Oxyd entsprechende Wismuthtrisulfid, Bi_2S_3. Ausserdem giebt es ein Sulfoxyd, Bi_2O_3S, und ein Sulfochlorid, $BiSCl$.

Wismuthdisulfid, Bi_2S_2. BERZELIUS (206) beschrieb ein natürlich vorkommendes Schwefelwismuth, welches weniger Schwefel enthält, als der dem Wismuthoxyd entsprechenden Verbindung zukommt. WERTHER (207) stellte das Wismuthdisulfid durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Schwefel zuerst dar. Dasselbe ist weissgrau, stark metallisch glänzend und hat das spec. Gew. 7·29. Die Krystallform ist ein reguläres, vierseitiges Prisma mit abgestumpften Seitenkanten. Auf nassem Wege erhält man das Wismuthdisulfid nach SCHNEIDER (208), wenn man 8 Grm. weinsteinsaures Wismuth in der erforderlichen Menge Kalilauge auflöst, die Lösung mit luftfreiem Wasser auf 1500 Cbcm. auffüllt und unter Umschütteln mit einer alkalischen Lösung von 2 Grm. Zinnchlorür versetzt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird aus dieser Lösung ein schwarzer Niederschlag gefällt, der das Hydrat des zweifach Schwefelwismuths, $Bi_2S_2 \cdot 2H_2O$, darstellt. Nach dem Trocknen bildet die Verbindung ein schwarzes, glanzloses Pulver, welches durch Reiben zu fast metallglänzenden Blättchen vereinigt werden kann. Salzsäure löst es zu Wismuthtrichlorid unter Abscheidung von metallischem Wismuth.

Wismuthtrisulfid, B_2S_3, findet sich in der Natur als Wismuthglanz in Gestalt nadelförmiger, rhombischer Krystalle oder blättriger Massen. Die Zusammensetzung des Wismuthglanzes ist von ROSE (209) und WEHRLE (210) festgestellt worden. Künstlich kann das Wismuthtrichlorid durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth (211) und durch Fällung von Wismuthsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Die nach der ersten Methode gewonnene Verbindung stellt eine bleigraue, blättrig krystallinische Masse vom spec. Gew. 6·1 bis 6·5 dar (207). Nach den Untersuchungen von PHILLIPS (212) stimmt das natürlich vorkommende und das künstlich dargestellte Wismuthtrisulfid in der Krystallform überein. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelwismuth

stellt ein braunschwarzes Pulver dar, welches in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich ist, sich dagegen in starker, heisser Salzsäure und Salpetersäure auflöst. Mit einer Lösung von Alkalisulfiden auf 200° erhitzt, wird es krystallinisch und nimmt die Farbe des Wismuthglanzes an (5). Das spec. Gew. des durch Schwefelwasserstoff gefällten und geschmolzenen Schwefelwismuths beträgt 7·001 (KARSTEN). Das gefällte Wismuthtrisulfid gehört zu den wenigen, auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetallen, welche sich beim Trocknen und Erhitzen auf 100° nicht verändern. Es scheint indessen etwas Wasser zu enthalten, das erst bei 200° entweicht. Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Schwefelwismuth enthält fast immer mehr Schwefel, als der Zusammensetzung Bi_2S_3 entspricht, da es von Salpetersäure auch schon in der Kälte angegriffen wird. (213). Durch anhaltendes Glühen verliert das Schwefelwismuth fast allen Schwefel. Mit Wismuth lässt es sich in fast allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Aus einer so behandelten Mischung gleicher Gewichtstheile von Wismuth und Schwefelwismuth krystallisirt beim Erkalten das Schwefelwismuth in wohl ausgebildeten Prismen (214).

Nach W. SPRING (215) entsteht Schwefelwismuth auch aus einem innigen Gemische von Schwefel und Wismuthpulver durch zweimaliges Ausüben eines Druckes von 6500 Atm. Man erhält hierbei eine völlig homogene Masse, welcher durch den Polirstahl ein schöner, metallischer Glanz ertheilt werden kann.

Das Wismuthtrisulfid geht mit manchen Schwefelmetallen Verbindungen ein, welche man von den nicht bekannten Hydrosulfiden, BiS·SH und $Bi(SH)_3$, ableiten kann. Dazu gehört der Kupferwismuthglanz, $Cu_2Bi_2S_4$, Bleibismutit, $Pb_2Bi_2S_5$, Wismuthkupferblende, $Cu_6Bi_2S_6$, und Wismuthbleikupferblende, $(PbCu_2)_3 \cdot Bi_2S_6$. Verbindungen des Schwefelwismuths mit Schwefelalkalien entstehen durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit Alkalicarbonaten und Schwefel. SCHNEIDER (216) erhielt hierbei: $Bi_2S_3 \cdot K_2S$ und $Bi_2S_3 \cdot Na_2S$ als bei Luftabschluss beständige, metallglänzende Verbindungen. Dieselbe Kaliumverbindung entsteht aus Wismuthpentoxyd und Schwefelkalium (217).

Wismuthsulfochlorid, BiSCl, entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Schwefel und 8 Thln. Ammoniumwismuthchlorid bei Luftabschluss oder durch Erhitzen des letzteren im Schwefelwasserstoffstrom (208) oder durch Erhitzen von Schwefel mit Wismuthchlorid (218). Es bildet weisse, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche Nadeln.

Wismuthoxysulfid. Eine Verbindung der Zusammensetzung Bi_4O_3S kommt als Karelinit in krystallinischen, metallglänzenden, bleigrauen Massen im Altai vor. Beim Erhitzen von 40 Thln. Schwefel mit 142 Thln. Wismuthoxyd zur dunklen Rothgluth entsteht eine graue metallische Masse der Zusammensetzung $Bi_6O_3S_4$ (5). Ein Wismuthoxysulfid der Formel Bi_2O_3S entsteht bei der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd (217).

Wismuth und Selen.

Mit Selen verbindet sich das Wismuth leicht beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung zu Selenwismuth, Bi_2Se_3. Die Verbindung fliesst bei Glühhitze mit spiegelnder Oberfläche, sie ist silberweiss, glänzend und im Bruch krystallinisch (113). Sie hat das spec. Gew. 6·82 und ist leicht zu pulvern. Aus einer, möglichst wenig überschüssige Salpetersäure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Wismuth fällt Selenwasserstoff schwarzes Selenwismuth, welches beim Erhitzen zu einem metallglänzenden Regulus schmilzt, in Salpetersäure löslich, in

kaustischen und Schwefelalkalien unlöslich ist (219). Beim Glühen entlässt es Selen..

Sowohl das Wismuthtrisulfid als die entsprechende Selenverbindung bilden mit Wismuthchlorid krystallinische Doppelsalze $BiCl_3 \cdot Bi_2S_3$ und $BiCl_3 \cdot Bi_2Se_3$. Man erhält dieselben, wenn man in schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid das gepulverte Schwefel- oder Selenwismuth bis zur Sättigung einträgt. Wird die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, dem so viel Salzsäure zugemischt ist, dass es Wismuthchlorid nicht mehr zersetzt, so wird das überschüssige Chlorwismuth entfernt, und die Doppelsalze bleiben als dunkelgraue Krystallnadeln zurück. Die Selenverbindung wird von Säuren schwerer angegriffen, als die Schwefelverbindung. Alkalien entziehen beiden das Chlor (SCHNEIDER).

Wismuth und Tellur.

Wismuthtritellurid, Bi_2Te_3, findet sich zusammen mit anderen Tellurerzen als Tellurwismuth oder Tetradymit in glänzenden, stahlgrauen Rhomboëdern oder körnigen bis blättrigen Massen vom spec. Gew. 7·2 bis 7·9 in Siebenbürgen, Ungarn, Schweden, Norwegen und Nord-Amerika. Obgleich die mit reinem Material ausgeführten Analysen zu obiger Formel führen, betrachten ROSE und P. GROTH (220) dieses Mineral als eine Mischung der Elemente, da es nicht isomorph mit Wismuthglanz ist, und Wismuth und Tellur sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen lassen.

Wismuth und Phosphor.

Wird Wismuth mit Phosphor zusammengeschmolzen, so nimmt es nur wenig desselben auf und wird dadurch brüchiger und weniger blättrig (221).

Leitet man Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Wismuthchlorid, so entsteht ein schwarzer Körper, der nach dreitägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure auf 210 Thle. Wismuth 24·07 Thle. Phosphor und 15·62 Thle. Chlor enthält. Es wird hierbei soviel Phosphorwasserstoff absorbirt, als eine Verbindung von 1 At. Wismuth mit 1 At. Phosphor verlangen würde (222). Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Wismuthnitrat fällt ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Erhitzen allen Phosphor abgiebt (223).

Wismuth und Arsen.

Arsen lässt sich mit Wismuth zusammenschmelzen, doch giebt diese Legirung beim Erhitzen fast alles Arsen wieder ab. Ebenso verhält sich der schwarze Niederschlag, welcher durch Arsenwasserstoff aus Wismuthlösungen gefällt werden kann.

Analytisches Verhalten.

Erkennung des Wismuths.

Die Wismuthverbindungen liefern, gemischt mit Natriumcarbonat, beim Erhitzen in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismuthoxyd. Das Metallkorn giebt, in Salpetersäure gelöst, mit Natronlauge und Zinnchlorür schwarzes Wismuthoxydul. Der Flamme ertheilt das Wismuth eine bläuliche, nicht charakteristische Färbung (224). Wird eine wismuthhaltige Substanz mit Jodkalium und Jod auf Kohle in die Löthrohrflamme gebracht, so verräth ein sehr flüchtiger, intensiv scharlachrother Beschlag von Wismuthjodid die geringsten Spuren des Metalls (225). Eine sehr scharfe Reaction auf Wismuth gründet HASEBROEK (152) auf die Bildung des Wismuthpentoxyds durch Wasserstoffsuperoxyd. Man verdünnt einen Tropfen käuflicher,

3 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung mit 150 Cbcm. Wasser, macht stark alkalisch und fügt zu einigen Cbcm. dieser Flüssigkeit einige Tropfen der zu prüfenden Lösung. Gegenwart von Wismuth wird beim Erwärmen sofort durch Gelbfärbung des Niederschlages angezeigt. Besonders charakteristisch für Wismuth ist ferner die Fällbarkeit der in verdünnten Säuren gelösten Salze durch Wasser. Chlorammonium befördert diese Abscheidung. Die entstehenden basischen Verbindungen sind unlöslich in Weinsäure und Kalilauge und werden durch Schwefelammonium geschwärzt. (Unterschied von Antimon).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht als Wismuthoxyd oder Basisch-Chlorwismuth. Um das Wismuth in Oxyd überzuführen, fällt man dasselbe zunächst aus heisser, verdünnter, salpetersaurer Lösung durch Ammoniumcarbonat, lässt behufs vollständiger Abscheidung des gebildeten basisch-kohlensauren Wismuths einige Stunden an einem warmen Ort stehen, wäscht gut aus, trocknet und glüht im Porcellantiegel. Aus salzsaurer Lösung kann die Fällung nicht geschehen, da hierbei Wismuthchlorid in den Niederschlag geht, das sich beim Glühen verflüchtigt. Zur Bestimmung des Wismuths als Basisch-Chlorwismuth wird die salzsaure Lösung mit viel Wasser versetzt. Ist die Lösung eine salpetersaure, so ist dieselbe vorher mit Salzsäure zu versetzen. Der Niederschlag ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit Wasser, dem sehr wenig Salzsäure zugesetzt ist, auszuwaschen, und bei 100° zu trocknen. Das so erhaltene Basisch-Chlorwismuth kann auch mit der fünffachen Menge Cyankali geschmolzen und das Wismuth dann in elementarem Zustande gewogen werden [Rose (131)]. Enthält die Wismuthlösung Schwefelsäure oder Phosphorsäure, so muss auf letztere Weise verfahren werden, da diese Säuren in geringen Mengen in den durch Ammoniumcarbonat oder Wasser erzeugten Niederschlag übergehen. Ebenso kann das Wismuth auch durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelwismuth durch Schmelzen mit Cyankali zu metallischem Wismuth reducirt werden. Um das Wismuth durch Oxalsäure zu bestimmen, wird die überschüssige Säure der Wismuthlösung durch Eindampfen entfernt, das ausgeschiedene Salz durch Essigsäure wieder in Lösung gebracht und mit Kaliumoxalat versetzt, worauf sich auf Zusatz von Essigsäure das Doppelsalz $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot K_2C_2O_4$ ausscheidet. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht, der Rückstand zur Entfernung des Kaliumcarbonats mit heissem Wasser ausgelaugt und als Wismuthoxyd gewogen (226).

Zur quantitativen Trennung des Wismuths von Arsen empfiehlt Neher (227) die Lösung der Metalle mit zwei Theilen starker Salzsäure (spec. Gew. 1·2) zu versetzen und 1½ Stunden lang in der Kälte Schwefelwasserstoff hindurchzuleiten. Arsen wird hierbei als Pentasulfid abgeschieden, während Wismuth in so stark salzsäurehaltiger Lösung nicht gefällt wird.

Die analytische Trennung des Wismuths von Kupfer und Silber kann durch Wasserstoffsuperoxyd bewerkstelligt werden. Zu diesem Zweck werden die Nitrate unter Zusatz von 2 Cbcm. Salpetersäure in Wasser gelöst und die Fällung des Wismuths als Wismuthhyperoxydhydrat durch 20 Cbcm. 2% Wasserstoffsuperoxyds und 15 Cbcm. starken Ammoniaks bewirkt. Der hellgelbe Niederschlag wird nach dem Trocknen mit Salpetersäure angefeuchtet, geglüht und als Oxyd gewogen (228). Zur Trennung von Kupfer kann man auch die Löslichkeit des durch Natronlauge in einer Lösung beider Metalle erzeugten Niederschlages in Glycerin benutzen. Aus dieser Lösung wird das Kupfer durch Traubenzucker

in der Kälte in einigen Stunden vollständig als Oxydul abgeschieden, während die alkalische Wismuthlösung keine Veränderung erleidet (20).

Von Blei lässt sich das Wismuth quantitativ durch Erhitzen der salpetersauren Salze im Chlor- (229) oder besser im Bromluftstrom (230) trennen, wobei Wismuthchlorid bezw. -bromid überdestillirt, in verdünnter Salpetersäure aufgefangen und als Oxyd bestimmt wird.

Maassanalytische Bestimmung. Zur maassanalytischen Bestimmung des Wismuths empfehlen MUIR und ROBBS (231), dasselbe aus essigsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von Kaliumoxalat zu fällen, einen Ueberschuss des Oxalats zuzusetzen und diesen durch Kaliumpermanganat zu bestimmen. An Stelle des Kaliumoxalats kann man auch Natriumphosphat verwenden, indem man den Ueberschuss mit Uranlösung zurücktitrirt (232).

Nach KUHARA (233) setzt man zu der salpetersauren Wismuthlösung einen kleinen Ueberschuss einer Lösung von Dinatriumarseniat von bestimmtem Gehalt und bestimmt den Ueberschuss mit Urannitrat.

Elektrolytische Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Wismuths durch Elektrolyse bietet insofern Schwierigkeiten, als es nicht gelingt, grössere Mengen des Metalls als festhaftende, dichte Masse auf Platin abzuscheiden. Als zweckentsprechende Zusätze zu der salpetersauren Lösung des Wismuths sind Schwefelsäure (234), Ammoniumoxalat (235), Natriumpyrophosphat (236) und andere empfohlen worden. Nach CLASSEN versetzt man die saure Wismuthlösung mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und reducirt in der Kälte mit einem Strom von etwa 0·02 Cbcm. Knallgas in der Minute. Es tritt hierbei an der positiven Elektrode Ausscheidung von Wismuthsuperoxyd auf, welche indessen langsam wieder verschwindet. Auf der als negative Elektrode dienenden Platinschale scheidet sich das Wismuth als matte, mässig festsitzende Schicht ab. Nach RÜDORFF (237) darf die Menge des in Lösung befindlichen Metalls nur gering, höchstens 0·1 Grm. sein. Diese Lösung versetzt er mit soviel Natriumpyrophosphat, dass der entstehende Niederschlag sich wieder löst und fügt 20 Cbcm. einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat und eine gleiche Menge Kaliumsulfat hinzu. Die auf 120 Cbcm. verdünnte Lösung wird mit einem Strom mit vier MEIDINGER'schen Elementen zersetzt. Eine völlige Ausfällung des Wismuths ist aber mit Sicherheit erst in 20 Stunden zu erwarten.

Zur elektrolytischen Trennung des Wismuths von Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen empfehlen SMITH und J. B. MOYER (238) an Stelle der salpetersauren Lösung die Anwendung von Sulfat bei Gegenwart von freier Schwefelsäure. Die elektrolytische Trennung des Wismuths von Kupfer und Quecksilber ist nach denselben Autoren nicht ausführbar (239). M. SCHOLTZ.

Wolfram.*) Geschichtliches. SCHEELE (1) fand 1781, dass der Tungstein (Schwerstein), jetzt Scheelit genannt, aus Kalk und einer neuen Metall-

*) 1) SCHEELE, Opusc. 2, pag. 119. 2) J. u. F. D'ELHUJAR, Chemische Zergliederung des Wolframs u. s. w. übers. v. GREN. Halle 1786. 3) ZETTNOW, POGG. Ann. 111, pag. 16. 4) FILSINGER, Chem. Ind. 1878, pag. 229. 5) BUCHHOLZ, SCHWEIG. Journ. 3, pag. 1. 6) BERNOUILLI, POGG. Ann. 111, pag. 576 u. DEWOLFRAMO, nonnullisque ejus coniunctionibus, Berlin 1860. 7) BERZELIUS, SCHWEIG. Journ. 16, pag. 476; Ann. chim. phys. 17, pag. 13; POGG. Ann. 4, pag. 147; 8, pag. 267. 8) MARCHAND, Ann. 77, pag. 263. 9) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 50, pag. 152. 10) WÖHLER, POGG. Ann. 2, pag. 345; Ann. 73, pag. 190; 77, pag. 262; 79, pag. 244; 94, pag. 255, 108, pag. 258. 11) v. BORCH, Jahresber. d. Chem. 1851, pag. 149. 12) RICHE, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 5. 13) ROSCOE, Ann. 162,

säure bestehe. 1783 bewiesen die Gebrüder J. und F. D'ELHUJAR (2), dass dieselbe auch im Wolframerz (Wolframit) vorhanden sei und stellten aus ihr durch Reduction das Metall her.

Seitdem wurde es theils (zu Ehren SCHEELE's) Scheel, theils Wolfram genannt. In Frankreich wird ihm der Name Tungstène, in England Tungsten gegeben. —

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur nicht sehr häufig. Sein Hauptvorkommen ist dasjenige als Scheelit, Calciumwolframat, $CaWO_4$, ferner als Wolframit, einer isomorphen Mischung von $FeWO_4$ und $MnWO_4$, auf Quarz bei Zinnwald in Krystallen, bei Schlackenwald in derben Stücken und auf den Zinnerzgruben von Monroe in Connecticut. Die dicken, schwarzen Krystalle des Wolframits waren als Begleiter des Zinnerzes schon HENCKEL und AGRICOLA bekannt und wurden bald für ein Eisenerz, bald für ein Manganerz gehalten.

Seltenere Wolframmineralien sind Cuproscheelit, $(Ca, Cu)WO_4$; Reinit, $FeWO_4$; Scheelbleispath (Stolzit), $PbWO_4$; Hübnerit, $MnWO_4$; Ferberit, $FeWO_4$, Aeusserst geringe Mengen finden sich in natürlichen Tantalaten und Niobaten.

Darstellung. Zur Herstellung des Metalls kann man mit Kohlepulver gemengtes Wolframtrioxyd im Kohletiegel bei heftigstem Essenfeuer reduciren [D'ELHUJAR, ZETTNOW (3), FILSINGER (4)] oder Ammoniumwolframat der gleichen Behandlung aussetzen [BUCHHOLZ (5), BERNOUILLI (6)]. Die so erhaltenen Präparate enthalten fast stets Kohlenstoff, die letzteren manchmal Stickstoff.

Rein erhält man das Metall, wie bereits BERZELIUS (7) angegeben, durch Reduction des Trioxyds mittelst Wasserstoffs bei starker Hitze. Die hierfür nöthige Temperatur wurde von MARCHAND (8), SCHNEIDER (9), WÖHLER (10), BACH (11), RICHE (12) und ROSCOE (13) übereinstimmend als eine sehr hohe bezeichnet.

Saures Kaliumwolframat, der gleichen Behandlung ausgesetzt, reducirt sich nach WÖHLER leichter. Das Metall muss aber bei dieser Methode von beigemengtem neutralen Kaliumwolframat durch Auslaugen mit Kaliumoxydhydrat befreit werden.

Wie v. USLAR (14), später ROSCOE, angiebt, lässt sich auch durch Erhitzen von Wolframoxychlorid oder Wolframchlorid im Wasserstoffstrom das Metall gewinnen. Schliesslich kann

---

pag. 349. 14) v. USLAR, Beiträge zur Kenntniss des Wolframs, Göttingen 1855; Ann. 94, pag. 255. 15) DESPRETZ, Compt. rend. 29, pag. 549. 16) HUNTINGTON, Chem News 46, pag. 163. 17) E. F. SMITH u. V. OBERHOLTZER, Zeitschr. anorgan. Chem. 5, pag. 63. 18) E. F. SMITH, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, pag. 360. 19) WEDELL, Am. Chem. Journ. 8, pag. 280. 20) V. D. PFORDTEN, Ann. 222, pag. 158. 21) GMELIN-KRAUT, Handbuch (2) 2, pag. 92. 22) MALAGUTI, Journ. pr. Chem. 8, pag. 179. 23) SCHEIBLER, Journ. pr. Chem. 83, pag. 237. 24) BUNSEN, Ann. 138, pag. 257. 25) LOTZ, Ann. 91, pag. 49. 26) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 50, pag. 154. 27) PERSOZ, Compt. rend. 34, pag. 135; Ann. Chim. Phys. (4) 1, pag. 93; Compt. rend. 58, pag. 1196. 28) CORLEIS, Ann. 232, pag. 263. 29) TRAUBE, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u Paläont., Beil. Bd. 7, pag. 232. 30) FRIEDHEIM u. MEYER, Zeitschr. anorgan. Chem. 1, pag. 76. 31) PÉCHARD, Compt. rend. 114, pag. 173. 32) DEBRAY, Compt. rend. 46, pag. 1101. 33) E. F. SMITH u. V. OBERHOLTZER, Zeitschr. anorgan. Chem. 4, pag. 236. 34) v. KNORRE, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 26. 35) SCHAFFARIK, Wiener Ak. Ber. 47, pag. 246. 36) NORDENSJKÖLD, POGG. Ann. 114, pag. 612. 37) DEBRAY, Compt. rend. 55, pag. 287. 38) SCHULTZE, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 437, 441. 39) GAY-LUSSAC, GMELIN-KRAUT II, 2, pag. 96. 40) TECLU, Ann. 187, pag. 255. 41) SCHIFF, Ann. 102, pag. 115; Ann. 197, pag. 185; Zeitschr. anorgan. Chem. 7, pag. 91. 42) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 54. 43) FORCHER, Wien. Akad. Ber. 44, pag. 2. 44) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (3) 69, pag. 5; (4) 3, pag. 5. 45) BRAUN, Journ. pr. Chem. 91, pag. 39. 46) MENDELEJEFF, Grundlagen der Chemie 1891, pag. 970, 974. 47) GRAHAM, Proc. Roy. soc. 1864; POGG. Ann. 123, pag. 539. 48) SABANEJEFF, Ber. 1890, pag. 87. 49) LEFORT, Ann. chim. phys. (5) 25, pag. 205. 50) CAMMERER, Chem. Zeit. 15, pag. 957. 51) PÉCHARD, Compt. rend. 112, pag. 1060.

man dasselbe nach Angaben von ZETTNOW durch Erhitzen des Trioxyds mit Natrium unter einer Decke von Kochsalz und aufeinanderfolgendes Auskochen des Reactionsproduktes mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure (zur Lösung des Eisens), Natriumcarbonat (zur Entfernung des nicht reducirten Trioxyds) und schliesslich nochmals mit Wasser erhalten.

Das Wolfram, welches durch Reduction mit Wasserstoff erhalten ist, stellt ein zinnweisses oder stahlgraues körniges, sehr hartes Pulver dar. Dieselbe Farbe zeigt das mit Kohle bei hoher Temperatur dargestellte, während bei der Benutzung von Chloriden als Ausgangsmaterial das Metall grau und pyrophorisch ist und aus saurem Kaliumwolframat ein sammetschwarzes Pulver resultirt.

Bisher ist es nur gelungen, dasselbe mit Hilfe sehr starker Batterien [DESPRETZ (15)] oder des Stromes einer Dynamomaschine [HUNTINGTON (16)] zum Schmelzen zu bringen. Das Volumgewicht verschiedener Proben wird zu 17·22 (ZETTNOW), 17·1 bis 17·3 (BERNOUILLI), 18·26 (v. USLAR), 19·13 (gegen Wasser von 4°) (ROSCOE) angegeben. Die specifische Wärme ist 0·0304. Es ist nicht magnetisch und bei gewöhnlicher Temperatur mit Ausnahme des pyrophorischen luftbeständig.

An der Luft erhitzt, verbrennt Wolfram bei hoher Temperatur zu Wolframtrioxyd. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es gleichfalls zu demselben, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. Bei erhöhter Temperatur führen die Halogene es in verschieden zusammengesetzte Halogenverbindungen, Carbonylchlorid in Wolframmonoxytetrachlorid, Chlorschwefel in einen Körper $W_2S_3Cl_4 + 2S_2Cl_2$ [SMITH und OBERHOLTZER (17)] und Schwefelkohlenstoff und Schwefel in Sulfide über. Silber, Gold, Quecksilber, Kupfer, Platinmetalle werden aus ihren Lösungen durch Wolfram ganz oder theilweise gefällt [SMITH (18)].

Das Atomgewicht ist nach MEYER-SEUBERT 183·6. Es wurde hauptsächlich ermittelt durch Ueberführung von Wolframtrioxyd in Wolfram, durch Verwandlung von Wolfram in das Trioxyd, durch die Beziehungen zwischen Wolframhexachlorid, Wolfram und Silberchlorid (ROSCOE). Die dabei nach einwurfsfreien Methoden erhaltenen Werthe liegen im Allgemeinen zwischen 183·45 und 183·7. Nach der neuesten, von WEDELL (19) durch Reduction von sorgfältigst gereinigtem Trioxyd mittelst Wasserstoff ausgeführten Bestimmung ist das Atomgewicht des Wolframs gleich 184·04 (H = 1).

In seinen Verbindungen verhält sich das Wolfram zwei-, vier-, fünf- und sechswerthig. Für dieselben wird die gleiche atomistische Zusammensetzung, wie für diejenigen des Schwefels und Chroms angenommen, weil es — dasselbe gilt für Molybdän — zwei Oxyde mit dem Sauerstoffverhältniss 2:3, deren höheres, ebenso wie CrO_3 und SO_3, einen Säurecharakter besitzt, bildet, weil ferner es eine dem Chromacichlorid und Sulfurylchlorid entsprechende Wolframverbindung WO_2Cl_2 und ein Salz Wolframhexachlorid, WCl_6, giebt und weil schliesslich die Atomwärme des Wolframs gleich derjenigen der anderen Elemente ist.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Wolframoxydul, WO, ist nicht bekannt, obgleich die Existenz des Wolframdichlorids dies erwarten lassen sollte.

Wolframdioxyd (braunes Wolframoxyd, Wolframsuboxyd), WO_2. BERZELIUS stellte dasselbe durch Erhitzen des Trioxyds im Wasserstoffstrome bei gelinder Hitze, BUCHHOLZ durch Reduciren desselben im Kohletiegel bei Rothglut her. So erhalten ist es unmittelbar nach der Darstellung pyrophorisch, verliert aber

diese Eigenschaft nach längerem Aufbewahren in einer Wasserstoffatmosphäre und enthält leicht, wenn die Temperatur zu hoch war, Metall, wenn sie zu niedrig gehalten wurde, Sauerstoffverbindungen, welche zwischen WO_3 und WO_2 liegen.

Auf nassem Wege lässt es sich am besten durch Reduction der Lösung eines Alkalimetallmetawolframats mittelst Zinks und Chlorwasserstoffsäure (RICHE) oder durch Zersetzen des Tetra- bezw. Dichlorides mittelst Wassers darstellen (ROSCOE). Nach Angaben von v. D. PFORDTEN (20) entsteht bei der Reduction eines Wolframats durch Zink in äusserst stark chlorwasserstoffsaurer Lösung eine rothbraune Lösung des Dioxyds.

Das braune Dioxyd hat das Vol.-Gew. 12·111 (KARSTEN), oxydirt sich — an feuchter Luft langsam, beim Erhitzen schnell — unter Verglimmen zu Trioxyd. Kaliumoxydhydrat führt es bei Siedehitze unter Wasserstoffentwicklung in Kaliumwolframat über. Die Oxydationsmittel, welche das Metall in Trioxyd verwandeln, zeigen zum Dioxyd dasselbe Verhalten. Beim Erhitzen im Chlorstrom entsteht WO_2Cl_2, im Wasserstoff Metall, in Ammoniak zunächst ein stickstoff- und wasserstoffhaltiger Körper, dann gleichfalls reines Metall.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure geben namentlich beim Erhitzen rothe Lösungen, welche reducirend wirken. Auch das feste Dioxyd scheidet aus Cupri- und Mercurichlorid die Metalle ab.

Blaues Wolframoxyd. Reducirt man das Trioxyd im Wasserstoffstrom, so bildet sich nicht unmittelbar das braune Dioxyd, sondern zunächst eine intermediäre blaugefärbte Verbindung, deren Zusammensetzung offenbar von der innegehaltenen Temperatur abhängt. RICHE, der bei der Hitze einer einfachen Weingeistlampe arbeitete, berechnete aus dem Gewichtsverlust des Wolframtrioxyds, welches 3·05§ betrug, für den Körper die Zusammensetzung W_2O_5. Durch Anwendung von Kohlenoxyd und starker Glühhitze erhielten GMELIN und GÖBEL (21) einen Körper W_4O_{11}, durch Glühen von Ammoniumparawolframat im Kohletiegel MALAGUTI (22) und auch v. USLAR blaue Körper, die beim Glühen an der Luft bald gar keine, bald erhebliche Gewichtszunahme zeigen.

Offenbar handelt es sich in den meisten Fällen um Gemenge. Wahrscheinlich existirt als einheitlicher Körper nur eine dunkelblau gefärbte Verbindung, W_2O_5, vielleicht auch eine solche von der Zusammensetzung W_3O_7 und W_4O_9, und die abweichende Farbe der auf anderem Wege erhaltenen Körper, besonders der indigoblauen Verbindung, welche beim Glühen des Ammonium-wolframats entsteht, ist auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Nach Erfahrungen des Referenten beeinflussen schon Spuren von Alkalimetallen die Farbe in Folge der Bildung von Wolframbronzen (s. diesen Abschnitt.)

Auch auf nassem Wege bilden sich derartige blau gefärbte intermediäre Oxydstufen, so — in festem Zustande — durch Zersetzen des Wolframpentachlorids oder -bromids mit Wasser (ROSCOE), oder in Lösung durch Versetzen der mit Schwefelwasserstoff behandelten wässrigen Lösung eines Metawolframats mit Ammoniak und Ammoniumsulfid [SCHEIBLER (23)], oder schliesslich aus Wolframaten und Stannochlorid [BUNSEN (24)].

Die auf nassem Wege erhaltenen blauen Verbindungen oxydiren sich leicht an der Luft, besonders in feuchtem Zustande. Die in der Hitze dargestellten sind luftbeständig. Sämmtliche werden durch Oxydationsmittel mehr oder weniger schnell in Wolframtrioxyd verwandelt.

Wolframtrioxyd. Das Wolframtrioxyd bildet sich immer, sowohl wenn das Metall oder niedere Oxyde an der Luft erhitzt werden, als auch durch Glühen zersetzbarer Wolframverbindungen.

Zu seiner Gewinnung benutzt man als Ausgangsmaterialien den Wolframit und Scheelit.

1. Darstellung aus Wolframit. a) Der Wolframit lässt sich durch Kochen mit Säuren in der Weise zerlegen, dass Eisen und Mangan in Lösung gehen, das Trioxyd aber zurückbleibt. Man hat in erster Linie zur Zersetzung Königswasser angewendet, mit diesem die Oxyde des Eisens und Mangans in Lösung gebracht und das zurückbleibende gelbe Trioxyd durch Auswaschen mit Wasser vollständig von ihnen befreit. Dasselbe ist nicht rein, sondern enthält neben unzersetztem Mineral noch Quarz und Niobsäure, von welchem es dadurch befreit werden kann, dass man durch Behandlung des feuchten Rückstandes mit kaltem, verdünntem Ammoniak das Wolframtrioxyd herauslöst. Durch Eindampfen und Krystallisation erhält man Ammoniumwolframat, welches man durch Glühen an der Luft in Trioxyd überführt.

Haupterforderniss bei der Benutzung dieser Methode ist das vollständige Auswaschen des bei der Zersetzung des Minerals mit Königswasser gebildeten Trioxyds, denn die Untersuchungen verschiedener Forscher stimmen darin überein, dass, wenn dies nicht mit genügender Sorgfalt vor sich geht, die Darstellung von reinem Trioxyd mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. So beobachtete bereits v. BORCH, dass beim Lösen des eisen- und manganhaltigen Trioxyds in Ammoniak ein gelblicher Rückstand hinterbleibt, der ausser Eisen und Mangan beträchtliche Mengen Wolfram enthält und dass das auf diesem Wege erhaltene Ammoniumwolframat, auch nach oft wiederholter Umkrystallisation, nicht von Metallen zu befreien ist. Dieses Verhalten ist auf die Bildung eines löslichen Doppelsalzes von Eisen- und Ammoniumwolframat zurückzuführen, welches als Harz oder in Krystallen von wechselnder Zusammensetzung durch v. BORCH und in ähnlicher Beschaffenheit auch durch LOTZ (25) erhalten wurde. Zur Gewinnung reinen Trioxyds aus so erhaltenen eisen- und manganhaltigen Ammoniumwolframaten fällt SCHNEIDER (26) aus demselben mittelst Chlorwasserstoffsäure wieder Trioxyd aus, löst dieses in Ammoniumsulfid, filtrirt den Rückstand ab und fällt aus der Lösung durch eine Säure Wolframsulfid aus. Dieses wird nun mit Königswasser oxydirt, mit Wasser ausgewaschen, wieder in Ammoniak gelöst, die erhaltene Lösung nochmals mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und das ausgewaschene Trioxyd durch noch dreimal wiederholtes Lösen und Fällen vollständig gereinigt. PERSOZ (27) theilte die durch Lösen des rohen Trioxyds in Ammoniak gewonnene Flüssigkeit in zwei Theile, zersetzte den einen mit Chlorwasserstoffsäure und behandelte den zweiten unter Kochen mit dem so erhaltenen, durch Auswaschen gereinigten Trioxyd. Dabei scheiden sich die Fremdkörper ab und das Ammoniumwolframat wird in Metawolframat übergeführt, worauf die klare Lösung desselben durch andauerndes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das ausgewaschene Trioxyd unter Benutzung von Platingefässen in Ammoniak gelöst und durch Krystallisation in reines Ammoniumwolframat übergeführt wird.

Je nach der äusseren Beschaffenheit des auf einem der geschilderten Wege erhaltenen Ammoniumwolframates ist das Aussehen des daraus erhaltenen Trioxyds verschieden. Nach ZETTNOW liefern lange Prismen ein schön gelbes, Tafeln dagegen ein fast schwarz gefärbtes Trioxyd, dünne Nadeln dagegen immer ein solches, welches eine grünliche Färbung besitzt.

b) Leichter als auf diesem Wege gelingt es durch Schmelzen des Wolframits mit Alkalien zu reinem Trioxyd zu gelangen. BERZELIUS, BUCHHOLZ und v. BORCH wendeten dazu die doppelte Menge Kaliumcarbonat an, BERNOUILLI benutzte überschüssige Soda, SCHEIBLER und ZETTNOW schmolzen mit $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil trockenen Natriumcarbonats (wobei kein Aufschäumen stattfindet) in eisernen Tiegeln und RICHE verwendete ein Gemenge von 1 Thl. Natriumcarbonat und 0·3 Thle. Salpeter.

Die Verarbeitung der auf diesem Wege erhaltenen Schmelze von Natriumwolframat auf reines Trioxyd ist eine verschiedene. Das durch direkte Zersetzung der wässrigen Lösung mittelst Säuren erhaltene Hydrat desselben enthält stets neben Kieselsäure und Niobsäure auch

Natrium. Aus diesem Grunde fällte ANTHON, nach einem von RICHTER gemachten Vorschlage, die Lösung desselben, welche eventuell vorher durch Zusatz von Alkohol von einem Gehalt an Manganat zu befreien ist, durch Calciumchlorid und zersetzt das gebildete, vollständig auszuwaschende Calciumwolframat durch Eintragen in siedende Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure. BERNOULLI und ZETTNOW lassen aus der mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure neutralisirten Lösung zuerst Natriumwolframat auskrystallisiren, SCHEIBLER fügt soviel Säure hinzu, dass sich das viel schwerer lösliche Salz $5Na_2O, 12WO_3, 28H_2O$ (Natriumparawolframat s. u.) bildet, worauf die erhaltenen Salze durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und dann auf dem geschilderten Wege durch Eintragen in siedende Säuren in Wolframtrioxydhydrat übergeführt werden.

Das auf einem oder dem anderen Wege erhaltene Produkt wird am besten durch Lösen in verdünntem Ammoniak, wobei Kieselsäure und Niobsäure zurückbleiben, in Ammoniumsalz verwandelt, dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren, wie angegeben, gereinigt, und durch Glühen in reines Trioxyd übergeführt.

2. Darstellung aus Scheelit. Durch Zersetzung mittelst Salpetersäure lässt sich leicht Wolframtrioxydhydrat gewinnen. Wie WEDELL angiebt, zersetzt man denselben am besten mit Königswasser, schmilzt den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser und fällt fractionirt mit Mercuronitrat, um die zuerst erhaltenen Antheile mit Königswasser zu zersetzen und das so erhaltene Hydrat mit Natriumcarbonat zu schmelzen. Das so erhaltene Natriumwolframat wird in wässriger Lösung mit dem halben Gewichtstheil Weinsäure und wenig Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch ein Gehalt an Molybdän entfernt wird. Darauf wird nochmals mit Mercuronitrat fractionirt, die ersten Antheile verworfen und darauf durch Vergleichen des Niederschlages reines Trioxyd gewonnen.

Auch CORLEIS (28) und TRAUBE (29) machen auf den oft übersehenen Molybdängehalt des Trioxyds und der übrigen Wolframverbindungen aufmerksam. Derselbe stammt, wie TRAUBE erkannt hat, aus dem Wolframit und kann nach FRIEDHEIM und MEYER (30) zwecks Darstellung reiner Wolframverbindungen auf folgendem Wege entfernt werden.

Das auf dem oben beschriebenen Wege aus dem Wolframit erhaltene Natriumwolframat wird durch Salpetersäure in das schwerer lösliche Parawolframat verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt, wodurch bereits 0·8 % des vorhandenen Molybdäns entfernt werden. Das so vorgereinigte Salz wird in Wasser gelöst, die Hälfte der Flüssigkeit durch siedendes Königswasser zersetzt, das erhaltene, schöne gelbe Hydrat möglichst ausgewaschen und mit ihm die andere Hälfte der Lösung gekocht. So wird durch Säuren nicht fällbares Natriummetawolframat erhalten, aus dessen Lösung nach Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff das Molybdän leicht entfernt werden kann. Das Filtrat wird eingedampft, nochmals filtrirt, dann mit Bromwasser oxydirt und kann nun durch Behandeln mit Natriumoxydhydrat in reines Natriumsalz und dieses auf dem angegebenen Wege in reines Trioxyd verwandelt werden.

Wie PÉCHARD (31) nachgewiesen hat, lassen sich Wolfram- und Molybdäntrioxyd leicht dadurch von einander trennen, dass man das Gemenge bei ca. 440° mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch nur das Molybdän in Form des von DEBRAY (32) entdeckten Molybdänoxyhydroxylchlorids, $MO(OH)_2Cl_2$, verflüchtigt wird. E. F. SMITH und OBERHOLTZER (33) weisen nach, dass sich diese Reaction zur Darstellung von reinem Wolframtrioxyd aus solchem, welches molybdänhaltig ist, eignet.

Das aus Wolframaten durch Säuren abgeschiedene und geglühte Trioxyd ist ein schwach gelbes, in der Hitze dunkler gefärbtes Pulver, aus dem Ammoniumwolframat direkt durch Glühen dargestellt, zeigt es noch äusserlich die Krystallformen dieses Salzes. Das spec. Gew. desselben ist nach ZETTNOW und v. KNORRE (34) gleich 7·16. Bei sehr hoher Temperatur ist es schmelzbar (RICHE, BERNOULY, SCHAFFARIK)(35), welches Verhalten von NORDENSKJÖLD (36) dazu benutzt wurde, durch direktes Schmelzen des Trioxyd mit Borax und aufeinanderfolgendes Behandeln der Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak Krystalle desselben zu gewinnen. Nach DEBRAY (37) gelingt dies dadurch, dass

man über ein zur lebhaften Rothgluth erhitztes Gemenge von Natriumwolframat und -carbonat gasförmige Chlorwasserstoffsäure leitet. Es entstehen so in Natriumchlorid eingebettete Prismen, welche bei Weissgluth durch fortgesetztes Ueberleiten von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können und sich an den kälteren Theilen des Rohres in Form von Octaëdern absetzen. Das specifische Gewicht des krystallisirten Trioxyds wird von NORDENSKJÖLD zu 6·302 bis 6·384 angegeben.

Das geglühte Trioxyd ist in Wasser unlöslich, auch Säuren, selbst kochende Schwefelsäure, greifen dasselbe nicht an. In wässrigen Lösungen von Alkalimetalloxydhydraten und -carbonaten, ebenso in schmelzenden Alkalimetallcarbonaten und normalen Wolframaten, ferner in schmelzendem Kaliumpyrosulfat ist es unter Bildung von Wolframaten löslich. Nach SCHULTZE (38) setzt es sich mit schmelzenden Chloriden bei Luftzutritt unter Entwicklung von Chlor um, bei Luftabschluss giebt es mit den Chloriden des Calciums, Kobalts, Nickels und Eisens Wolframate und Wolframoxychlorid, WO_2Cl_2.

Wasserstoff oder Kohle reduciren (s. oben) das Trioxyd, je nach der innegehaltenen Temperatur, zu Metall oder niederen Oxyden, Kalium und Natrium geben schon bei niederer Temperatur unter lebhafter Einwirkung Metall [GAY-LUSSAC (39)]. Chlor bildet Wolframoxychlorid, WO_2Cl_2, Phosphortrichlorid ist nach MICHAELIS ohne Einwirkung. Nach TECLU (40) entsteht beim Erhitzen des Trioxyds mit Phosphoroxychlorid unter Druck bei 200° hauptsächlich Wolframhexachlorid neben geringen Mengen des Dioxydichlorids, während SCHIFF (41) aus denselben Materialien bei schwachem Erwärmen in offenen Gefässen fast nur Oxychloride und zwar hauptsächlich das Dioxydichlorid erhielt. Durch Glühen des Trioxyds mit Schwefel erhält man nach d'ELHUJAR blaues Oxyd, nach RICHE Wolframsulfide. Nach BERZELIUS bildet sich letzteres auch beim Erhitzen desselben mit Zinnober. Ammoniakgas giebt bei schwacher Glühhitze eine Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung, bei höherer Temperatur Metall (WÖHLER).

Reductionsmittel, wie Zink, Stannochlorid und organische Säuren verwandeln bei Gegenwart von Mineralsäuren das geglühte Trioxyd (wohl nur oberflächlich?) in niedere blaue oder kupferroth gefärbte Oxyde, Schwefeldioxyd ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Auch am Sonnenlicht färbt sich das Trioxyd, wahrscheinlich (nach GMELIN) in Folge der Einwirkung organischer Substanzen, grünlich, was auch beim Aufbewahren unter Wasser, aber nur wenn die Luft Zutritt hat (RICHE), nach d'ELHUJAR und ROSCOE der Fall ist.

Hydrate des Wolframtrioxyds. Von dem Trioxyd leiten sich theoretisch die Verbindungen $W(OH)_6$, $WO_2(OH)_4$ und $WO_2(OH)_2$, wenn man von möglicherweise durch Condensation entstehenden complicirter zusammengesetzten Hydraten, wie $W_2O_5(OH)_2$, $W_2O_3(OH)_6$ u. s. w absieht, ab. Dieselben sind noch nicht mit genügender Sicherheit durchforscht. Das Hydrat $WO(OH)_2$ wird durch Zersetzen eines Wolframats mittelst siedender Säure und Trocknen des abgeschiedenen gelben Pulvers an der Luft erhalten [LAURENT (42), RICHE, FORCHER (43)], ist intensiv gelb gefärbt und noch bei 200° beständig. Die Verbindung $WO(OH)_4$ entsteht durch Fällung der Lösung eines Wolframats mit einer Säure in der Kälte und durch Zersetzen des Hexa- oder Pentachlorides bez. des Wolframmonoxytetrachlorids, $WOCl_4$, an feuchter Luft. Auf dem ersten Wege dargestellt, ist der Körper weiss und voluminös, enthält jedoch nach BERZELIUS stets etwas von der zur Fällung benutzten Säure, nach d'ELHUJAR und

MARIGNAC (44) stets Alkali aus dem angewendeten Wolframat. Nach letzterer Methode gewonnen ist das Produkt gelblichgrün oder gelb. Nach BRAUN (45) entsteht beim Erhitzen beider Hydrate auf 110° ein Hydrat $W_2O_5(OH)_2$.

Metawolframsäure. Wenn man Ammoniummetawolframat durch Platinchlorid (LAURENT) oder Bariummetawolframat durch Schwefelsäure (SCHEIBLER) oder das Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt (FORCHER), so erhält man eine farblose, stark sauer reagirende, intensiv bittere Lösung von Wolframsäure, welche aus Bariumchlorid und -nitrat die Säuren freimacht und bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren nicht gefällt wird. Durch Verdunsten derselben im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz erhält man kleine, leicht lösliche Octaëder, welche nach SCHEIBLER vielleicht die Zusammensetzung $H_2W_4O_{13} + 7H_2O$ haben. Da diejenigen Wolframate, aus welchen diese auf dem geschilderten Wege erhaltene lösliche Wolframsäure entsteht, auf 1 Mol. Basis 4 Mol. WO_3 enthalten und gleichfalls durch Säuren nicht fällbar sind, betrachtet man in der Regel diese Säure als $H_2W_4O_{13}$ und erblickt in ihr eine besondere Modifikation der gewöhnlichen Wolframsäure, welche man »Metawolframsäure« nennt.

Ihre wässrige Lösung kann längere Zeit, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht und bei 100° concentrirt werden, verwandelt sich aber dann plötzlich in zuerst weisses, dann gelbes Wolframtrioxydhydrat. Sie löst Metalle, wie Zink und Eisen, unter Entwicklung von Wasserstoff und unter Bildung blauer Lösungen auf und wird von Schwefelwasserstoff nicht, von Ammoniumsulfid sofort reducirt.

MENDELEJEFF (46) betrachtet die Metawolframsäure als eine colloide Modifikation der gewöhnlichen Säure.

Colloide Wolframsäure. GRAHAM (47) erkannte, dass beim Dialysiren einer schwachen Lösung von Natriumwolframat, welche mit der äquivalenten Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, im Dialysator eine Lösung von Wolframsäure zurückbleibt (von 100 Thln. der angewendeten etwa 80), während Chlorwasserstoffsäure und Natriumchlorid durch die Membrane gehen.

Die so erhaltene Lösung schmeckt bitter, scheidet weder beim Kochen noch auf Zusatz von Säuren oder Salzen gewöhnliche Wolframsäure aus und giebt beim Verdampfen glasige Blättchen, welche noch bei 200° unverändert bleiben, bei höherer Temperatur 2·42 % Wasser abgeben und sich in 0·25 Thln. Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit lösen. Eine Lösung, welche 5 % WO_3 enthält, hat das spec. Gew. 1·047, eine solche von 20 % 1·217, von 50 % 1·80 und von 80 % 3·24. SABANEJEFF (48) fand aus der Gefrierpunktserniedrigung für diese colloidale Säure das Molekulargewicht 679 bis 995, während sich dasselbe für $H_2W_3O_{10}$ zu 714 berechnet. Nach MENDELEJEFF ist vielleicht die Metawolframsäure mit der sogen. colloiden Säure identisch, wenigstens erhielt, wie er betont, SCHEIBLER Lösungen von Metawolframsäure, die bei gleichem Procentgehalt an Trioxyd dasselbe specifische Gewicht, wie die von GRAHAM dargestellte Lösung hatten.

Metaluteowolframsäure, $H_2W_4O_{13} + 6H_2O$. LEFORT (49) will durch anhaltendes Kochen von 2 Thln. Natriumdiwolframat mit 1 Thl. Arsensäure, Abdampfen der Lösung, Ausziehen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren eine gelb gefärbte, der Metawolframsäure isomere Säure als blättrige, sehr feine, perlmutterglänzende Krystallmasse erhalten haben. Nach KEHRMANN besteht dieselbe jedoch aus Natriumarsenwolframat.

Hyperwolframsäure. CAMMERER (50) erhielt durch Behandeln von gelbem Wolframsäurehydrat mit Wasserstoffsuperoxyd gelbe Krystalle einer Verbindung

WO_3, H_2O, H_2O_2, welche als $H_2WO_5 + H_2O$, also als Hyperwolframsäure betrachtet werden kann. PÉCHARD (51) stellte weisse Salze einer nicht isolirten Säure HWO_4 durch Kochen von Natrium- oder Ammoniumparawolframat mit Wasserstoffsuperoxyd her.

Wolframsaure Salze.*)

Man kennt eine grosse Anzahl von Wolframaten. Als normale Salze werden diejenigen von der Zusammensetzung R_2WO_4 oder $\overset{II}{R}WO_4$ betrachtet, in denen also das Sauerstoffverhältniss von Basis zu Säure wie 1 zu 3 ist. Unter den sauren Salzen bilden sich vorzugsweise leicht diejenigen, die man früher irrig als zweifach saure ansah, bis LAURENT fand, dass das betreffende Ammonium- und Natriumsalz $R_2O : WO_3$ nicht wie 1 : 2, sondern wie 5 : 12 enthält (Parawolframate). Später nahmen LOTZ und SCHEIBLER in denselben $R_2O : WO_3 = 3 : 7$ an, schrieben also ihre Zusammensetzung nicht, wie LAURENT, $R_{10}W_{12}O_{41}$, sondern $R_6W_7O_{21}$. Ausser diesen existiren noch die Salze der löslichen Metawolframsäure und zahlreiche Zwischenstufen.

1. Normale Wolframate.

Natriumwolframat, $Na_2WO_4 + 2H_2O$. Dasselbe entsteht durch Lösen von Wolframtrioxyd in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder durch Aufschliessen des Wolframits und Ausziehen der Schmelze mit Wasser, und krystallisirt bei genügender Concentration der Lösungen. Es ist weiss und luftbeständig, reagirt alkalisch, verliert im Vacuum (RICHE) oder bei 100° (RICHE, FORCHER) alles Wasser und schmilzt unterhalb Rothgluth zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die ohne Anzeichen von Krystallisation beim Abkühlen unter starker Ausdehnung erstarrt.

Die durchscheinenden und lebhaft glänzenden, sehr kleinen Krystalle bilden nach MARIGNAC (1) rhombische Täfelchen, welche nach Angaben von ANTHON in 1·1 Thln. kalten und 0·5 Thln. kochenden Wassers löslich sind.

Kaliumwolframat, K_2WO_4, entsteht wie das Natriumsalz und bildet weisse trikline Nadeln. Es schmilzt schwerer als das Natriumsalz und nimmt dabei, ebenso wie beim Liegen an der Luft, Kohlensäure auf, wobei schwer lösliche saure Salze gebildet werden, die jedoch durch anhaltendes Kochen mit Wasser wieder in normales Salz zurückzuverwandeln sind. Ein Salz $K_2WO_4 + 2H_2O$ bildet sich in kleinen Prismen und Tafeln, wenn die Lösung bei Temperaturen unter +10° krystallisirt (MARIGNAC).

---

*) 1) MARIGNAC, Ann. Chim. Phys. (3) 69, pag. 22. 2) ULLICK, Wien. Acad. Ber. 56, 2, pag. 150. 3) GEUTHER u FORSBERG, Ann. 120, pag. 270. 4) ZETTNOW, POGG. Ann. 130, pag. 246. 5) PÉCHARD, Compt. rend. 108, pag. 1147. 6) MANROSS, Ann. 81, pag. 243; 82, pag. 348. 7) DEBRAY, Compt. rend. 55, pag. 287. 8) ANTHON, Journ. pr. Chem. 9, pag. 343. 9) SCHULTZE, Ann. 120, pag. 26. 9a) WIEDMANN, Bull. soc. chim. (2) 20, pag. 64. 10) SCHIFF, Ann. 123, pag. 39. 11) WHITNEY, Proc. calif. Acad. 3, pag. 287. 12) DOMEYKO, A. min. 6, 16, pag. 538. 13) v. KNORRE, Ber. 1885, 23, pag. 62. 14) GONZALEZ, Journ. pr. Chem. (2) 36, pag. 44. 15) ULLICK, Wien. Acad. Ber. 1867, pag. 51. 16) GRAHAM-OTTO, Lehrbuch 2, 2, pag. 1152. 17) GIBBS, Jahresber. 1880, pag. 342. 18) GIBBS, Am. chem. Journ. 7, pag. 236. 19) GONZALEZ, Journ. pr. Chem. (2) 36, pag. 44. 20) MARGUÉRITE, Ann. chim. et phys. (3) 17, pag. 475. 21) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 62. 21a) LOTZ, Ann. Chem. Pharm. 91, pag. 74. 22) PERSOZ, Ann. chim. et phys. (4) 1, pag. 93. 23) LEFORT, Ann. chim. et phys. (5) 9, pag. 93; 15, pag. 321; 17, pag. 470; 25, pag. 200. 24) GIBBS, Jahresber. 1880, pag. 341. 25) v. KNORRE, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 71.

Natrium-Kaliumwolframat von der Zusammensetzung $K_2Na_4W_8O_{13}$ + 14aq, wurde von ULLICK (2) in grossen, hexagonalen Prismen durch Schmelzen oder Kochen von Wolframtrioxyd mit der berechneten Menge Natrium- und Kaliumcarbonat und Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten. Es schmilzt leichter als das reine Kaliumsalz, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch und wird an der Luft unter Bildung von saurem Kaliumwolframat und Kaliumcarbonat feucht.

Ammoniumwolframat, $(NH_4)_2WO_4$, existirt wahrscheinlich in der ammoniakalischen Lösung des Wolframtrioxyds, konnte aber bislang nicht in fester Form erhalten werden.

Lithiumwolframat, Li_2WO_4, wurde wie das Kalium- und Natriumsalz erhalten und bildet dicke, kurze, rhombische Säulen, welche alkalische Reaction besitzen.

Bariumwolframat. Ein wasserfreies Bariumsalz, $BaWO_4$, wurde von GEUTHER und FORSBERG (3) durch Schmelzen von 2 Thln. Natriumwolframat, 7 Thln. Bariumchlorid und 4 Thln. Natriumchlorid, von ZETTNOW auf demselben Wege aus gleichen Gewichtstheilen Natriumwolframat, Bariumchlorid und viel überschüssigem Natriumchlorid und Ausziehen mit Wasser in grossen, farblosen, quadratischen Octaëdern erhalten. Auf nassem Wege bildet es sich mit wechselndem Wassergehalt durch Fällen der normalen Alkalimetallsalze mit löslichen Bariumsalzen oder durch Zersetzen saurer Salze mit überschüssigem Bariumoxydhydrat oder durch Umsetzung der mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung des Natriumparawolframats mit Bariumchlorid. Es enthält auf dem letzteren Wege dargestellt nach ZETTNOW (4) 2½ Mol. Wasser, während noch ausserdem Salze mit ½ Mol. und mit 4½ Mol. Wasser [PÉCHARD (5)] beschrieben werden.

Strontiumwolframat, $SrWO_4$, kann krystallisirt oder amorph in analoger Weise wie das Bariumsalz erhalten werden.

Calciumwolframat, $CaWO_4$, findet sich natürlich als Scheelit, bildet sich als pulvriger, weisser Niederschlag aus normalen Alkalimetallwolframaten und Calciumchlorid und wurde von MANROSS (6) durch Schmelzen von überschüssigem Calciumchlorid mit normalem Natriumwolframat, von DEBRAY (7) durch Erhitzen eines Gemenges von überschüssigem Calciumoxyd und Calciumwolframat in einem Strom von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in Quadratoctaëdern erhalten.

Magnesiumwolframat, $MgWO_4$, wurde von GEUTHER und FORSBERG wasserfrei auf dem beim Bariumwolframat angegebenen Wege in Octaëdern dargestellt und bildet sich auch beim Verdunsten einer durch Kochen von Wolframtrioxydhydrat mit in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumcarbonat erhaltenen Lösung in kleinen, glasglänzenden Prismen, welche luftbeständig sind und sich in kaltem Wasser schwer, in der Hitze jedoch leicht lösen (ULLICK).

Zinkwolframat, $ZnWO_4$, wurde von GEUTHER und FORSBERG durch Schmelzen von Natriumwolframat mit der doppelten Gewichtsmenge Zinkchlorid und Natriumchlorid in farblosen Säulen erhalten.

Ferrowolframat, $FeWO_4 + 3H_2O$, wurde von ANTHON (8) durch Fällen von Ferrosalzen mit normalem Kaliumwolframat in hellbraunen Flocken erhalten.

Manganwolframat, $MnWO_4$, wurde in wasserfreien hellbraunen Krystallen oder Nadeln von GEUTHER und FORSBERG und auch von ZETTNOW wie das Zinksalz dargestellt.

Ferro-Manganowolframat. Der natürlich vorkommende Wolframit ist eine isomorphe Mischung der beiden normalen Wolframate, welche, je nach dem Fundorte, geringe wechselnde Mengen von Tantalsäure, Niobsäure und Molybdänsäure (TRAUBE) enthält. GEUTHER und FORSBERG stellten durch Zusammenschmelzen von Natriumwolframat mit wechselnden Mengen Ferrochlorid, Manganochlorid und Natriumchlorid ähnliche isomorphe Gemische der beiden Wolframate von wechselnder Zusammensetzung her, wogegen ZETTNOW auf gleichem Wege vorzugsweise eine Mischung $4FeWO_4 + MnWO_4$ in braunen bis schwarzen Krystallen erhielt.

Chromiwolframate, $Cr_2(WO_4)_3 + 20aq$, bildet nach LOTZ einen hellgrünen, aus Natriumwolframat und Chromichlorid entstehenden Niederschlag.

Nickelwolframat, $NiWO_4$, wurde von SCHULTZE (9) nach der von GEUTHER und FORSBERG für das Zinksalz gegebenen Vorschrift in braunen, glänzenden Krystallen, von ANTHON, mit 6 Mol. H_2O, durch Fällung des Natriumwolframats als grüner Niederschlag erhalten.

Kobaltwolframat, $CoWO_4 + 2H_2O$, entsteht nach ANTHON als violetter Niederschlag aus Natriumwolframat und Kobaltochlorid.

Mercurowolframat, Hg_2WO_4, ist eine gelbliche, schon von BERZELIUS aus den normalen Alkalimetallsalzen hergestellte Verbindung, welche bei intensiver Glühhitze reines Trioxyd hinterlässt, daher zur quantitativen Bestimmung der Wolframsäure benutzt wird.

Mercuriwolframat, $HgWO_4$, konnte bisher nicht durch Umsetzung der löslichen normalen Wolframate mit Mercurichlorid erhalten werden. Hierbei bildet sich nach ANTHON eine Verbindung Hg_3WO_6, welche vielleicht als Derivat der Hydroxylverbindung $W(OH)_6$ von der Constitution $W(O_2Hg)_3$ zu betrachten ist.

Silberwolframat, Ag_2WO_4, entsteht als schwach gelblicher, amorpher Niederschlag durch Fällen von Natriumwolframat mit Silbernitrat. Es schmilzt nach ZETTNOW weit unter Rothgluth, erstarrt dann krystallinisch und bildet, wie WIEDMAN (9a) gefunden hat, mit Ammoniak eine Verbindung $Ag_2WO_4, 4NH_3$.

Bleiwolframat, $PbWO_4$, ist das natürliche Wolframbleierz, bildet sich auf nassem Wege als weisser pulvriger Niederschlag, nach MANROSS in Quadratoctaëdern durch Schmelzen von 1 Thl. Natriumwolframat mit 4·7 Thln. Bleichlorid.

Cupriwolframat, $CuWO_4 + 2H_2O$, wird durch Fällung als hellgrünes, bei Rothgluth schmelzendes und dann chokoladefarben erstarrendes Pulver erhalten, während beim Schmelzen von Cuprisulfat mit Natriumwolframat nach ZETTNOW braunrothe Krystalle eines Cupro-Cupriwolframats, $Cu_4(WO_4)_3$, entstehen. SCHIFF (10) erhielt durch Lösen des Cuprowolframats in Ammoniak und Verdunsten eine Verbindung $CuWO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ in blauen Krystallrinden.

Calciumcupriwolframat, $2CaWO_4 + CuWO_4$, ist der natürlich vorkommende Cuproscheelit [WHITNEY (11), DOMEYKO (12)].

Cadmiumwolframat, $CdWO_4 + 2H_2O$, entsteht durch doppelte Umsetzung und wird wasserfrei, wie das Zinksalz, in farblosen Krystallen erhalten.

2. Parawolframate.

Den Parawolframaten wird von LAURENT die Zusammensetzung $5\overset{I}{R}_2O$, $12WO_3$, von LOTZ und SCHEIBLER diejenige $3\overset{I}{R}_2O$, $7WO_3$ gegeben. Die Differenz in beiden Fällen ist jedoch so gering, dass mit Hilfe der Analyse kaum zwischen

beiden Formeln mit voller Sicherheit entschieden werden kann, denn im Natriumsalze wäre beispielsweise verbunden

in $5Na_2O, 12WO_3$	in $3Na_2O, 7WO_3$
1 Thl. W. mit 0·104 Thln. Na	1 Thl. W mit 0·107 Thln. Na,
1 Thl. Na mit 9·60 Thln. W	1 Thl. Na mit 9·34 Thln. W.

Auf Grund seiner Analysen pflichtete MARIGNAC der Ansicht LAURENT's bei. Er suchte ausserdem zu zeigen, dass die Parawolframate eine andere Säuremodifikation enthalten, als die normalen Salze, hauptsächlich deswegen, weil das gewöhnliche Wolframtrioxyd sich in Ammoniak leicht löst, das beim Eindampfen dieser Lösung entstehende Ammoniumparawolframat aber in Ammoniak so gut wie unlöslich ist. Später sprach er jedoch die Parawolframate als Salze der gewöhnlichen Säure an. Uebrigens giebt es nach ihm auch Salze von derjenigen Zusammensetzung, welche SCHEIBLER und LOTZ für die Parawolframate LAURENT's annehmen.

v. KNORRE (13) und GONZALEZ (14) versuchten die Frage der Zusammensetzung der Parawolframate durch Untersuchung der Doppelsalze derselben zu lösen.

Theoretisch könnte man bei der Zusammensetzung der Parawolframate

$3R_2O:7WO_3$	$5R_2O:12WO_3$

folgende Doppelsalze erwarten (R und R' seien zwei verschiedene einwerthige Metalle):

$(R_2O, 2R'_2O):7WO_3$	$(R_2O, 4R'_2O):12WO_3$ $(2R_2O, 3R'_2O):12WO_3$.

Durch die Ermittelung der Zusammensetzung der unten beschriebenen Doppelsalze des Natriumparawolframats mit anderen Wolframaten liess sich jedoch kein Anhalt dafür gewinnen, ob die eine oder andere Anschauung richtiger ist.

Höchst wahrscheinlich ist, dass in der That zwei verschiedene Arten von Salzen existiren, wie dies bereits von MARIGNAC angenommen wird und wie sich dies vielleicht durch folgende theoretische Erwägungen ableiten lässt.

Von der Dihydroxylverbindung des Wolframtrioxyds, $WO_2(OH)_2$, lässt sich durch Condensation aus 2 Mol. eine Diwolframsäure, $HO \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OH$, ableiten, welcher die später zu beschreibenden Diwolframate entsprechen und die analog der Pyroschwefelsäure constituirt ist. Durch weitergehende Condensation gelangt man zur Triwolframsäure, Tetrawolframsäure u. s. w. von der Zusammensetzung $HO \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OH$ und $HO \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OH$, von denen sich Triwolframate und Meta- oder Tetrawolframate etc. ableiten lassen.

Diese Anschauungsweise über die Constitution der sauren Wolframate ist die jetzt gebräuchliche und wurde zuerst von ULLICK gelegentlich seiner Untersuchungen über Molybdate (15) entwickelt und von anderer Seite (16) weiter ausgeführt. Für ein Hydrat, $5H_2O, 12WO_3$ oder $3H_2O, 7WO_3$ würde sich aber auf dem angedeuteten Wege nur äusserst gezwungen eine Constitutionsformel ableiten lassen, ganz einfach jedoch auf dem folgenden:

Die für die Triwolframsäure gegebene und mit den gebräuchlichen Anschauungen über die Constitution anorganischer Verbindungen übereinstimmende Constitutionsformel

$$WO_2 \begin{cases} O \cdot WO_2 \cdot OH \\ O \cdot WO_2 \cdot OH \end{cases}$$

macht die Annahme, dass sich die beiden Hydroxylwasserstoffatome des Hydrates $WO_2(OH)_2$ durch den einwerthigen Rest $-O\cdot WO_2\cdot OH$ ersetzen lassen. Fraglos ist dies bei sämmtlichen Hydroxylgruppen des (s. oben) ja bekannten Hydrates $W(OH)_6$ möglich, wodurch man zu den theoretischen Hydraten

$$\text{I. } W\begin{matrix}(OWO_2\cdot OH)_3\\ OH\\ O\end{matrix}, \quad \text{II. } W\begin{matrix}(OWO_2\cdot OH)_4\\ O\end{matrix}, \quad \text{III. } W\begin{matrix}(OWO_2\cdot OH)_5\\ OH\end{matrix},$$

$$\text{IV. } W(OWO_2\cdot OH)_6$$

gelangen würde.

Später zu beschreibende Salze, die der zweiten Form entsprechen, also die Zusammensetzung $2R_2O$, $5WO_3$ besitzen, sind bekannt. Von der vierten Form würden sich die SCHEIBLER'schen Parawolframate, $W(OWO_2\cdot OR')_6 = 3R_2O$, $7WO_3$, von der dritten die Salze $5R_2O$, $12WO_3$, entweder mit 1 Mol. Wasser der Formel $W\begin{matrix}(OWO_2\cdot OR)_5\\ OH\end{matrix}$, oder wasserfrei derjenigen $(RO\cdot WO_2\cdot O)_5W-O-W(O\cdot WO_2\cdot OR)_5$ entsprechend, ableiten.

Möglicherweise werden physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden Licht in diese verwickelten und weiterer Untersuchung bedürftigen Verhältnisse bringen.

Natriumparawolframat. Neutralisirt man die gesättigte, siedend heisse, alkalisch reagirende Lösung des normalen Natriumwolframats fast vollständig mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure und lässt die Lösung erkalten, so bildet sich in schönen eingliedrigen Krystallen das Natriumparawolframat, $5Na_2O$, $12WO_3$, $28H_2O$ oder $3Na_2O$, $7WO_3$, $10H_2O$.

Das Salz ist luftbeständig, verliert bei 100° $\frac{1}{4}$ des Wassers, bei 300° fast alles Wasser und ist dann noch in Wasser löslich. Geglüht schmilzt es und erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallmagma, welches an Wasser normales Natriumsalz abgiebt, während zunächst schwerlösliches Natriumtetrawolframat zurückbleibt. Letzteres wird jedoch nach v. KNORRE bei andauerndem Digeriren mit heissem Wasser in lösliches Natriummetawolframat verwandelt. Die Lösung des Salzes reagirt nach SCHEIBLER und v. KNORRE neutral, nach dem Sieden jedoch gegen Phenolphtaleïn sauer, gegen Tropäolin alkalisch, weil es sich dabei gleichfalls, ebenso wie beim Schmelzen, in normales Salz und Metawolframat zersetzt, welche beiden Salze sich wieder beim Abdampfen zu dem Ausgangsprodukt vereinigen und auch beim direkten Zusammenbringen das Natriumparawolframat liefern.

Nach MARIGNAC verläuft die Spaltung des Salzes beim Sieden in der Weise, dass es sich nach der Gleichung

$$5Na_{10}W_{12}O_{41} = 8Na_6W_7O_{24} + Na_2W_4O_{13}$$

in Metawolframat und $\frac{1}{3}$ Salz zersetzt, worauf er die Eigenschaft des Salzes, in siedendem Wasser keine bestimmte Löslichkeit zu besitzen, zurückführt. Durch Umkrystallisiren des Salzes bei 60 bis 80° erhält man nach MARIGNAC zuweilen trikline Krystalle eines Hydrates $5Na_2O$, $12WO_3 + 21H_2O$, nach SCHEIBLER bei 80 bis 100° ein solches von der Zusammensetzung $5Na_2O$, $12WO_3 + 28H_2O$, welches nach MARIGNAC gleichfalls triklin krystallisirt.

Das Salz $Na_6W_7O_{24} + 21H_2O(3Na_2O\cdot 7WO_3)$, krystallisirt nach MARIGNAC aus der durch Kochen veränderten Lösung des vorigen Salzes in eingliedrigen Formen aus, zerfällt aber beim Umkrystallisiren wieder nach der Gleichung

$$7Na_6W_7O_{24} = 4Na_5W_{12}O_{41} + Na_2WO_4$$

in jenes und normales Salz. Er beobachtete auch einmal ein eingliedriges Hydrat mit 16 Mol. Wasser.

Kaliumparawolframat, $5K_2O, 12WO_3 + 11H_2O$ oder $3K_2O, 7WO_3 + 6H_2O$, wird aus normalem Wolframat wie das Natriumsalz oder durch Einleiten von Kohlensäure dargestellt und bildet mikroskopische, rhombische Tafeln oder perlglänzende Schuppen. Bei 120° verliert es kein Wasser, über 200° wird es wasserfrei, um bei weiterem Erhitzen gelb zu werden und bei starker Glühhitze zu einer gelblichen, beim Erstarren krystallinisch werdenden Flüssigkeit zu schmelzen. Die dabei eintretende Zersetzung verläuft nach v. KNORRE im Sinne der Gleichung

$$9K_{10}W_{12}O_{41} = 7K_{10}W_{14}O_{47} + 10K_2WO_4$$

oder noch complicirter. In keinem Falle wird jedoch hier wie bei dem Natriumsalz Tetrawolframat gebildet.

Das Salz löst sich in Wasser viel schwerer als das Natriumsalz auf, so dass es sich durch Umsetzen desselben mit Kaliumnitrat gewinnen lässt. Ein Hydrat mit 8 Mol. Wasser ist von ZETTNOW beobachtet worden.

Das Ammoniumparawolframat bildet sich beim Verdunsten der durch Lösen des Wolframtrioxyds in überschüssigem Ammoniak entstehenden Flüssigkeit und war schon D'ELHUJAR bekannt. BERZELIUS und ANTHON betrachteten es als Diwolframat, $(NH_4)_2W_2O_7 + H_2O$, RICHE als Metawolframat, LAURENT gab ihm die Formel $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 10H_2O$, während es nach MARIGNAC die Zusammensetzung $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 11H_2O$, nach LOTZ diejenige $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$ hat. Es ist dimorph, zweigliedrig und eingliedrig, in Wasser sehr schwer löslich (1 Thl. in 20 bis 30 Thln. H_2O) und giebt beim Abdampfen in der Wärme ein Hydrat $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 5aq$ oder $(NH_4)_6W_7O_{24} + 3H_2O$, welches zwei- und eingliedrig krystallisirt und sich beim Umkrystallisiren in das gewöhnliche Salz verwandelt. GIBBS (17) erhielt durch Zusatz von Essigsäure zu der ammoniakalischen Lösung des Wolframtrioxyds ein schwerlösliches Hydrat mit 6 Mol. Wasser.

Das Ammoniumsalz ist isomorph dem Kaliumsalz.

Natriumammoniumparawolframate wurden aus den gemischten Lösungen beider Salze von MARIGNAC, v. KNORRE und GIBBS (18) erhalten.

Kaliumnatriumammoniumparawolframate von der Zusammensetzung $R_{10}W_{12}O_{41} + 13H_2O$, in denen $K:Na:NH_4 = 3:3:4$ oder wie 3:3:14 ist, hat LAURENT beschrieben.

Lithiumparawolframat, $Li_6W_7O_{24} + 19H_2O$, entsteht nach SCHEIBLER in luftbeständigen Prismen durch Kochen von Lithiumcarbonat mit Wolframtrioxyd.

Bariumparawolframat, $Ba_3W_7O_{24} + 16H_2O$, entsteht als voluminöser, weisser Niederschlag, welcher bei längerem Stehen krystallinisch wird, aus Natriumparawolframat und überschüssigem Bariumchlorid. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure hält es noch 8 Mol. Wasser fester gebunden und schmilzt bei Rothgluth zu einem Conglomerat von graublau gefärbten Krystallblättern. LOTZ beschreibt ein auf gleichem Wege erhaltenes Hydrat mit 8 Mol. H_2O.

Bariumnatriumparawolframat, $Na_4BaW_7O_{24} + 14H_2O$, entsteht nach SCHEIBLER aus einer siedenden Lösung von Natriumparawolframat und Bariumoxydhydrat als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Ein Strontiumparawolframat, $Sr_3W_7O_{24} + 8H_2O$, wird von LOTZ, ein solches mit 16 Mol. H_2O von v. KNORRE beschrieben.

Strontiumnatriumparawolframat, $Na_2Sr_4W_{12}O_{41} + 29H_2O$, bildet kleine, weisse Schuppen, die von GONZALEZ wie das Calciumdoppelsalz erhalten wurden.

Calciumparawolframat, $Ca_3W_7O_{24} + 18H_2O$, wurde von v. KNORRE wie das Bariumsalz erhalten.

Calciumnatriumparawolframat, $Na_6Ca_2W_{12}O_{41} + 34H_2O$, entsteht nach GONZALEZ (19) durch Versetzen einer siedenden Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid, bis ein dauernder Niederschlag entsteht, nach dem Abfiltriren desselben aus der sich abkühlenden Lösung.

Magnesiumparawolframat. Fügt man eine Lösung von Natriumparawolframat zu einer Lösung von überschüssigem Magnesiumsulfat (auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq. mehr als 3 Mol. $MgSO_4 + 7H_2O$), so erhält man nach einiger Zeit und nachdem die Lösung durch Abdampfen stark concentrirt ist, ein krystallinisches, weisses, undurchsichtiges Salz von der Zusammensetzung $Mg_3W_7O_{24} + 24H_2O$ (v. KNORRE), welches in kaltem Wasser schwer, in siedendem in nicht unbeträchtlicher Menge löslich ist.

Magnesiumnatriumwolframat, $Na_6W_7O_{24} + Mg_3W_7O_{24} + 33H_2O$, entsteht aus dem Natriumparawolframat und überschüssigem Magnesiumsulfat (v. KNORRE).

Zinkparawolframat hat nach GONZALEZ die Zusammensetzung $Zn_5W_{12}O_{41} + 37H_2O$ und bildet sich in kleinen Nadeln aus überschüssigem Zinkchlorid und Natriumparawolframat.

Zinknatriumparawolframate, $Na_2Zn_2W_7O_{24} + 15H_2O$ oder $21H_2O$, entstehen in schwer löslichen Nadeln nach v. KNORRE auf demselben Wege, wie das Magnesiumdoppelsalz.

Zinkammoniumparawolframat, $(NH_4)_2Zn_2W_7O_{24} + 13H_2O$, erhielt LOTZ in weissen Nadeln auf gleichem Wege aus Ammoniumparawolframat.

Aluminiumparawolframate von wechselnder Zusammensetzung bilden sich nach LOTZ durch Fällen von Aluminiumsalzen mit Ammoniumparawolframat in weissen, käsigen Massen

Manganoparawolframat, $Mn_5W_{12}O_{41} + 34H_2O$, ist durch doppelte Umsetzung darstellbar und nach GONZALEZ weiss und voluminös.

Manganonatriumparawolframat, $Na_6W_7O_{24} + Mn_3W_7O_{24} + 36H_2O$, ist nach v. KNORRE ein aus äquimolekularen Mengen von Natriumparawolframat und Manganosulfat entstehender krystallinischer, weisser Niederschlag.

Chromiparawolframat, $Cr_2W_7O_{24} + 9H_2O$, ist ein hellgraues, in Wasser unlösliches, aus Chromichlorid und Ammoniumparawolframat von LOTZ erhaltenes Pulver.

Kobaltparawolframat, $Co_3W_7O_{24} + 25H_2O$, ist eine mikrokrystallinische, durch doppelte Umsetzung darstellbare Masse (GONZALEZ).

Kobaltnatriumparawolframat, $Na_6Co_2W_{12}O_{41} + 30H_2O$, entsteht nach GONZALEZ als rosafarbene krystallinische Masse in der dem Calciumnatriumsalze analogen Weise.

Nickelparawolframat, $Ni_3W_7O_{24} + 14H_2O$, wurde von ANTHON als grüne Fällung erhalten.

Silberparawolframat, $Ag_{10}W_{12}O_{41} + 8H_2O$, entsteht nach GONZALEZ aus überschüssigem Silbernitrat und Natriumparawolframat als gelblich krystallinischer, leicht schmelzbarer Niederschlag.

Bleiparawolframat, $Pb_3W_7O_{24}$, wurde von LOTZ aus Ammoniumparawolframat und Bleinitrat in weissen, flockigen Massen erhalten.

Bleinatriumparawolframat, $PbNa_8W_{12}O_{41} + 28H_2O$, bildet weisse, wie das Kobaltsalz entstehende Nadeln.

Kupferparawolframat, $Cu_3W_7O_{24} + 19H_2O$, ist ein blassgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher von v. KNORRE in analoger Weise wie das Bariumsalz dargestellt wurde.

Cupronatriumparawolframat, $Na_6W_7O_{24} + Cu_3W_7O_{24} + 32H_2O$, entsteht nach v. KNORRE als krystallinischer Niederschlag aus äquimolekularen Mengen von Natriumparawolframat und Cuprosulfat. Ein Salz $CuO, 4Na_2O, 12WO_3 + 32H_2O$ wurde von GONZALEZ in schönen, hellblauen Nadeln aut demselben Wege wie das Kobaltdoppelsalz erhalten.

Cadmiumparawolframat, $Cd_3W_7O_{24} + 16H_2O$, wurde von GONZALEZ wie das Zinksalz erhalten.

Cadmiumnatriumparawolframat. Als nach Angaben von v. KNORRE die auf etwa 80° erwärmten Lösungen von Natriumparawolframat und Cadmiumsulfat in dem Verhältniss gemischt wurden, dass auf 1 Mol. $Na_6W_7O_{24} + 16$ aq 1 Mol. Cadmiumsulfat kam, schied sich ein weisser, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $Na_2Cd_2W_7O_{24} + 18H_2O$ aus.

Cadmiumammoniumparawolframate. LOTZ beschreibt ein Ammonium-Cadmiumdoppelsalz, in welchem das Verhältniss von $(NH_4)_2O : CdO$ wie 1 : 4 ist und welchem er die Formel $3(\frac{1}{5}NH_4)_2O, \frac{4}{5}CdO) : 7WO_3 + H_2O$ beilegt.

3. Metawolframate.

MARGUÉRITE (20) beobachtete, dass Ammoniumparawolframat beim Erhitzen die merkwürdige Eigenschaft erhält, durch Säuren nicht mehr fällbar zu sein, und gab für die Herstellung anderer Wolframate, die ähnliche Eigenschaften besitzen, die folgenden Vorschriften an.

1. Das neutrale Natriumwolframat wird mit Säuren so lange gekocht, als sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst, die Lösung filtrirt und fractionirt krystallisirt, wobei aus der sauren Mutterlauge tafelförmige Krystalle, denen er die Formel $Na_2O, 2WO_3 + 4H_2O$ gab, anschiessen.

2. Die Lösung eines neutralen Alkalimetallwolframats wird mit Wolframtrioxydhydrat gekocht, wobei sich beträchtliche Mengen desselben lösen, die zum Theil beim Erkalten und Concentriren der Lösung wieder ausfallen, bis schliesslich aus der zur Syrupsconsistenz eingeengten Lösung Krystalle, z. B. bei Anwendung des Ammoniaksalzes, ein in Octaëdern krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O, 3WO_3 + 5H_2O$ (MARGUÉRITE) entstehen.

Die Eigenschaften dieser Salze wichen wesentlich von denen der bis dahin bekannten ab und sind nach MARGUÉRITE die Folgenden:

1. Durch Säuren werden die Lösungen derselben erst beim Kochen zersetzt.

2. Mit einem Ueberschuss von Alkalimetalloxydhydrat behandelt, werden sie wieder in der Kälte durch Säuren zersetzbar, da sie dann in die normalen Salze verwandelt werden. Hierbei, oder bei Zusatz eines Alkalicarbonats, entsteht ein weisser Niederschlag, der in Säuren unlöslich, in der Lösung des neutralen Salzes löslich ist.

3. Durch Doppelzersetzung entstehen unlösliche Salze, die im Entstehungszustande in Säuren löslich, beim Verdunsten unlöslich werden.

LAURENT (21), welcher 5 bis 6 verschiedene Modifikationen der Wolframsäure unterscheiden wollte, theilte die MARGUÉRITE'schen Verbindungen seinem »type métatungstique« zu und werden sie seidem als Metawolframate bezeichnet.

Er erhielt das Ammoniumsalz auch durch anhaltendes Kochen der Lösung des sauren wolframsauren Ammons (nach ihm Paratungstate d'ammoniaque). Ein Theil des Salzes scheidet sich hierbei unverändert aus; beim Eindampfen der Lösung bis

zur Syrupsconsistenz wird ein in schönen Octaëdern krystallisirendes Salz erhalten. Er giebt demselben eine von der MARGUÉRITE'schen abweichende Zusammensetzung, $W_2O_{14}Am\frac{1}{3}H\frac{1}{3} + 5Aq$ oder $5(NH_4)_2O, 18WO_3 + 31H_2O$, führt jedoch keine näheren Analysen an.

In seinen Untersuchungen über die wolframsauren Salze bezweifelte schon LOTZ die Richtigkeit der LAURENT'schen Annahmen. Er gab dem Ammoniummetawolframat die Zusammensetzung $2(NH_4)_2O \cdot 8WO_3 + 15H_2O$, fand die Angaben von MARGUÉRITE über das Verhalten gegen Säuren bestätigt, stellte jedoch fest, dass nur mit Blei- und Mercurosalzen unlösliche Verbindungen entstehen, und verneinte die Entstehung eines Niederschlages bei Zufügung ätzender oder kohlensaurer Alkalien.

Nach LOTZ (21a) bildete das Ammoniummetawolframat den Gegenstand vielfacher Untersuchung.

Während der Weg der Darstellung stets derselbe war, wichen jedoch die erhaltenen Resultate wesentlich von einander ab, so dass die folgenden Formeln aufgestellt wurden:

MARGUÉRITE:	$(NH_4)_2O, 3WO_3 + 5H_2O$,
LAURENT:	$5(NH_4)O, 18WO_3 + 31H_2O$,
LOTZ:	$(NH_4)_2O, 4WO_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$,
RICHE:	$(NH_4)_2O, 6WO_3 + 13H_2O$,
SCHEIBLER:	$(NH_4)_2O, 4WO_3 + 8H_2O$,
MARIGNAC:	dasselbe
PERSOZ (22):	$(NH_4)_2O, 2WO_5 + H_2O$.

Erst durch SCHEIBLER wurden die verwickelten Resultate und Ansichten über die Zusammensetzung der metawolframsauren Salze wesentlich geklärt.

Er verneint die Existenz von LAURENT's verschiedenen Modifikationen der Wolframsäure, indem er nur deren zwei unterscheidet: Eine unlösliche, deren Salze durch Säuren unter Abscheidung der Wolframsäure zersetzt werden, und eine lösliche, die Metawolframsäure, die nur eine Reihe sauer reagirender, meist leicht löslicher Salze von der Formel $R_2O, 4WO_3 + xH_2O$, welche nicht durch Säuren zersetzbar sind, bildet.

Seine Angaben wurden durch MARIGNAC bestätigt, der noch einige neue Salze darstellte.

Natriummetawolframat, $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$, wurde von SCHEIBLER durch Kochen der Lösung des sauren Salzes $Na_6W_7O_{24} + 21H_2O$, mit Wolframtrioxydhydrat dargestellt. Letzteres muss in frisch gefälltem Zustande angewendet werden, dann getrocknet löst es sich bei diesem Prozesse niemals vollständig, sondern geht zum Theil in ein unlösliches Hydrat von weisser Farbe über (SCHEIBLER), und der sich dabei bildende Rückstand ist, wie schon ZETTNOW angiebt, nicht reines Wolframtrioxydhydrat, sondern eine Alkaliverbindung.

Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz krystallisirt aus der stark eingeengten, bisweilen durch Reduction gefärbten Lösung, welche Farbe nach längerem Stehen oft verschwindet, in glänzenden Octaëdern.

Kaliummetawolframat, $K_2W_4O_{13} + 8H_2O$, wurde von SCHEIBLER durch Umsetzung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Kaliumsulfat und Eindampfen der Lösung erhalten und krystallisirt wie das Natriumsalz.

Ammoniummetawolframat, $(NH_4)_2W_4O_{13} + 8H_2O$. Die von MARGUÉRITE zur Herstellung dieses Salzes befolgte Methode ist bereits erwähnt, ebenso die

von LAURENT, zu welcher noch zu bemerken ist, dass zwar die Zersetzung des Salzes selbst bei anhaltendem Sieden unvollkommen ist, dass man jedoch leicht wegen der verschiedenen Löslichkeit der Salze ein reines Endprodukt erhält.

SCHEIBLER stellte das Salz dar, indem er das, in einer Porcellanschale flach ausgebreitete Ammoniumparawolframat so lange auf 250 bis 300° erhitzte, als Ammoniak entwich. Die Lösung erfolgt in Wasser unter starker Erwärmung, wobei unzersetztes Salz und abgeschiedene Wolframsäure ungelöst bleibt.

Es bildet schöne, aus der zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung auskrystallisirende Octaëder, die an der Luft schnell verwittern.

Bariummetawolframat, $BaW_4O_{13} + 9H_2O$, wird nach SCHEIBLER aus der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes durch Bariumchlorid erhalten und bildet glänzende, tetragonale Octaëder.

Calciummetawolframat, $CaW_4O_{13} + 10H_2O$, und Strontiummetawolframat (mit 8 Mol. H_2O) wurden von SCHEIBLER aus der freien Säure und den Carbonaten dargestellt und gleichen im Aeusseren dem Bariumsalz.

Magnesiumetawolframat, $MgW_4O_{13} + 8H_2O$, und Zinkmetawolframat, $ZnW_4O_{13} + 10H_2O$, bilden gleichfalls glänzende Krystalle, die von SCHEIBLER aus dem Bariumsalz und den Sulfaten dargestellt wurden.

Auf gleichem Wege wurden von ihm erhalten das in glasglänzenden Octaëdern erstarrende Cadmiummetawolframat, $CdW_4O_{13} + 10H_2O$, und das blaue Blättchen bildende Cuprimetawolframat, $CuW_4O_{13} + 11H_2O$, ferner bernsteinfarbene Octaëder eines Manganometawolframates, $MnW_4O_{13} + 10H_2O$, rosaroth gefärbte Octaëder von Kobaltmetawolframat, $CoW_4O_{13} + 9H_2O$, und monokline grüne Prismen des Nickelmetawolframats, $NiW_4O_{13} + 8H_2O$.

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen, welche sich sämmtlich in Wasser mit grösster Leichtigkeit auflösen, sind Blei- und Silbermetawolframat darin unlösliche Verbindungen.

Das Bleisalz wird nach SCHEIBLER durch Fällen eines Salzes der Metawolframsäure oder der Säure selbst mittelst eines Bleisalzes erhalten und stellt ein feines, weisses Pulver dar, das in Salpetersäure löslich ist.

LOTZ erhielt durch Anwendung sehr concentrirter Lösungen ein Krystallmagma, welches in vielem Wasser löslich ist und sich beim Verdunsten in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $RW_4O_{13} + 6H_2O$ abscheidet.

Das Quecksilbermetawolframat entsteht durch Fällen der Lösungen von Metawolframaten mit Mercuronitrat als gelblich weisses, an der Luft beim Trocknen stark zusammenschrumpfendes Pulver, das Silbermetawolframat wurde aus dem Natriumsalz und Silbernitrat unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure dargestellt. Es krystallisirt mit 3 Mol. H_2O. —

Die Metawolframate sind vielleicht gar keine Tetrawolframate, sondern saure Diwolframate. Es deuten Angaben über die Menge des in ihnen enthaltenen Constitutionswassers darauf hin, dass ihnen vielleicht die allgemeine Formel $R_2H_2W_4O_{14} + aq$ zukommt, d. h. dass sie die Constitution $RO \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OK$ besitzen würden.

Andere Sättigungsstufen der Wolframsäure.

Ausser den drei angeführten, gut charakterisirten Klassen von Wolframaten, den normalen, Para- und Metasalzen kennt man noch eine ganze Reihe anderer, die sich auf andere Sättigungsstufen beziehen, oft jedoch nur einmal erhalten

wurden und daher im Folgenden, nur insofern ihre Existenz mit einiger Sicherheit verbürgt ist, angeführt werden sollen.

LEFORT (23) erhielt durch Neutralisation von Natriumwolframat mit Essigsäure in der Kälte eine Verbindung $Na_2W_2O_7$, $6H_2O$, welche aber durch v. KNORRE, der hierbei nur Parawolframat gewann, nicht dargestellt werden konnte. Dagegen gelingt es nach demselben durch Schmelzen von 2 Mol. WO_3 mit 2 Mol. NaOH und langsames Erkalten neben etwas normalem Natriumwolframat lange Nadeln eines Diwolframats, $Na_2W_2O_7$, zu erhalten, welches sich, mit Wasser unter Druck auf 130 bis 150° erhitzt, löst; diese Lösung scheidet jedoch keine Krystalle mehr aus.

Natriumwolframat, $Na_4W_5O_{17} + 11H_2O$ (vergl. pag. 246), wurde öfters von MARIGNAC bei der Darstellung des Parawolframats in monoklinen Krystallen erhalten und bildet sich nach GIBBS (24) aus normalem Salz und Essigsäure. Ein dem Natriummetawolframat isomeres Tetrawolframat, $Na_2W_4O_{13}$, entsteht durch Glühen von Parawolframat und Ausziehen der Schmelze mit Wasser, wobei es nach SCHEIBLER gänzlich unlöslich zurückbleibt. v. KNORRE (25) hat aber nachgewiesen, dass es bei anhaltender Behandlung mit Wasser mehr oder minder vollständig in Metawolframat verwandelt werden kann.

Schmilzt man ein Gemenge von 1 Mol. Natriumwolframat und 2 Mol. Wolframtrioxyd und laugt das Glühprodukt wiederholt mit Wasser aus, so bildet sich nach v. KNORRE ein Pentawolframat, $Na_2W_5O_{16}$, in Schüppchen.

Schliesslich konnte derselbe Forscher durch Schmelzen von Metawolframat und Ausziehen mit Wasser ein Natriumoctowolframat in glänzenden Blättchen oder Schüppchen erhalten.

Bei den Kaliumverbindungen sind die entsprechenden Sättigungsstufen nicht durchweg erhalten worden. MARIGNAC will durch Kochen von Kaliumwolframat mit Wolframtrioxydhydrat ein unlösliches, weisses Kaliumtriwolframat mit wechselndem Wassergehalt erhalten haben. Am besten definirt scheint ein Octowolframat, $K_2W_8O_{25}$, zu sein, welches v. KNORRE bei der Herstellung der später zu besprechenden Kaliumwolframbronze als Nebenprodukt erhielt und das hexagonale Säulchen bildet.

Verbindungen von Wolframaten mit Säuren.*)

Wie andere Metallsäuren besitzt auch das Wolframtrioxyd die Fähigkeit, sich mit anderen Säuren oder gleichzeitig mit Säuren und Basen zu verbinden.

I. Kieselwolframsäuren und Kieselwolframate.

Diese von MARIGNAC im Jahre 1862 in einer durch ihre experimentellen und krystallographischen Untersuchungen klassisch gewordenen Arbeit (1) zuerst be-

*) 1) MARIGNAC, Ann. chim. et phys. (3) 69, pag. 84; (4) 3, pag. 1. 2) DRECHSEL, Ber. 20, pag. 1452. 3) SCHEIBLER, Ber. 7, pag. 801. 4) GIBBS, Ber. 10, pag. 1387; Am. Chem. Journ. 2, pag. 217 und 281; 3) pag. 14 und 402. 5) SPRENGER, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 418. 6) BRANDHORST u. KRAUT, Ann. 249, pag. 373. 7) LEFORT, Compt. rend. 92, pag. 1461. 8) PÉCHARD, Compt. rend. 109, pag. 301; 110, pag. 754. 9) KEHRMANN u. FREINKEL, Ber. 24, pag. 2326; Zeitschr. anorg. Chem. 1, pag. 427. 10) KEHRMANN u. FREINKEL, Ber. 25, pag. 1166. 11) KEHRMANN, Ber. 20, pag. 1805. 12) KEHRMANN, Zeitschr. anorg. Chem. 4, pag. 138; 6, pag. 386. 13) GIBBS, Am. Chem. Journ. 7, pag. 313, 392; 5, pag. 361. 14) FREMERY, Ber. 17, pag. 296. 15) KEHRMANN, Ann. 245, pag. 45. 16) LEFORT, Compt. rend. 92, pag. 1461. 17) Dies. Handwört. d. Chem., Bd. XII, pag. 520. 18) ROSENHEIM, Ann. 251, pag. 197. 19) FRIEDHEIM, Ber. 23, pag. 1505. 20) FRIEDHEIM u. LÖWY, Zeitschr. anorg. Chem. 6, pag. 11. 21) ROTHENBACH, Ber. 23, pag. 3050. 22) FRIEDHEIM, Zeitschr. anorg. Chem. 6, pag. 287, 300. 23) KLEIN, Ann. chim. et phys. (5) 28, pag, 350; Compt. rend. 99, pag. 35. 24) ROSENHEIM, Zeitschr. anorgan Chem. 4. pag. 352.

schriebenen, hierher gehörenden Verbindungen bilden das erste Beispiel sogen. complexer anorganischer Körper.

Eine kochende Lösung des Kalium- oder Natriumparawolframats, ($R_{10}W_{12}O_{41}$), nimmt gallertartige Kieselsäure auf, wobei sie alkalisch wird. Sie enthält dann ein neues Salz, in welchem sich Silicium zu Wolfram wie 1 : 12 verhält, welches Verhältniss sich auch in einem Körper, der nur Kieselsäure und Wolframsäure enthält und von MARIGNAC »*acide silicoduodecitungstique*« genannt wurde, wiederfindet. Diese in der Folge »Kieseldodekawolframsäure« benannte Verbindung bildet, abgesehen vom Quecksilbersalz, leicht lösliche, meistentheils gut krystallisirende Salze.

Behandelt man eine Lösung von Ammoniumparawolframat, [$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$], in gleicher Weise, so entsteht das Ammoniumsalz einer anderen Säure, in welcher Silicium zu Wolfram gleich 1 : 10 ist, der »*acide silicodecitungstique*« MARIGNAC's, die wir Kieseldekawolframsäure nennen. Ihre Salze sind noch leichter löslich als die der Dodekareihe, krystallisiren schwer und sind überhaupt weniger beständig.

Aus der kochenden Lösung dieser Säure scheidet sich etwas Kieselsäure aus und es entsteht eine der Dodekasäure isomere Säure mit Silicium : Wolfram wie 1 : 12. MARIGNAC nannte sie »*acide tungstosilicique*«. Wir nennen sie Isokieseldodekawolframsäure. Ihre Salze haben eine andere Form und anderen Wassergehalt als die der Dodekareihe.

Die Salze sämmtlicher Säuren werden, im Gegensatz zu denen der Kieselsäure und Wolframsäure, von Säuren nicht gefällt, — daher der Name »complex«. Basen verwandeln sie in gewöhnliche Wolframate. Man kann die Formeln der Kieselwolframate so zerlegen, dass es scheint, als ob sie auf 1 Mol. Kieselsäure 4 oder 2 Mol. R_2O enthalten. Die ersteren nannte MARIGNAC normale Salze, die letzteren wären dann als saure Salze zu bezeichnen.

A. Kieseldodekawolframate.

Die freie Kieseldodekawolframsäure erhält man, wenn man das durch Kochen von Kalium- oder Natriumparawolframat mit Kieselsäurehydrat erhaltene Reactionsprodukt mit Mercuronitrat fällt, das gebildete gelbe Mercurosalz mit der berechneten Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzt, den Rest des Quecksilbers aus der Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs entfernt und durch freiwilliges Verdunsten stark concentrirt, wodurch Quadratoctaëder eines Hydrates $SiW_{12}O_{38}$ + 33 aq entstehen. Dasselbe enthält bei 100° noch 8 Mol. H_2O, bei 200° noch 2 Mol. desselben. Bis 350° tritt kein weiterer Verlust ein, bei noch höherer Temperatur gehen die letzten beiden Moleküle des Wassers fort. Die Säure ist bei 350° noch unzersetzt, löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser und giebt Krystalle. Ueber diese Temperatur erhitzt, zersetzt sie sich jedoch bei der Abgabe der beiden letzten Moleküle Wasser und ist in der Hitze orange, in der Kälte blassgelb und unlöslich. Durch Schmelzen in ihrem Krystallwasser oder besser durch Verdunsten einer mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure versetzten Lösung, erhält man ein Hydrat mit 22 Mol. Wasser in rhomboëdrischen, den regulären nahe kommenden Krystallen, die oft einaxig sind. Sie sind luftbeständig, verlieren bei 100° 18 Mol. Wasser und verhalten sich bei höherer Temperatur wie die oben besprochenen Krystalle.

Die bei 18° gesättigte wässrige Lösung der octaëdrischen Säure enthält 1 Thl. von ihr auf 0·104 Thle. Wasser und hat das spec. Gew. 2·843.

In wasserfreiem Alkohol löst sie sich ebenso leicht wie in Wasser, auch in Aether ist sie löslich.

Sie zersetzt Carbonate und bildet leicht Doppelsalze. Nur das Mercurosalz ist unlöslich. Sämmtliche Salze sind sehr stabil, werden beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, sondern geben dabei höchstens saure Salze und werden durch Glühen gelb gefärbt, wobei ein Theil der Wolframsäure frei wird. Mit Alkalimetalloxydhydraten oder -carbonaten behandelt, scheiden ihre Lösungen Kieselsäure ab. Wird dieselbe durch Ammoniak gefällt, so löst sie sich beim Kochen wieder auf.

Normales Ammoniumkieseldodekawolframat, $(NH_4)_8SiW_{12}O_{42} + 16H_2O$, wird durch Zusatz der berechneten Menge Ammoniak zu der Lösung der Säure erhalten und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in weissen, undeutlich krystallinischen Massen ab. Bedeutend leichter wird es durch Sieden der Lösung des Dekasalzes erhalten.

Wird die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und abgekühlt, so erhält man ein im Aeusseren dem normalen Salze gleichendes saures Ammoniumkieseldodekawolframat, $H_4(NH_4)_4SiW_{12}O_{42} + 6H_2O$. Beide Verbindungen verwandeln sich durch überschüssiges Ammoniak in schwer lösliches Ammoniumwolframat und Ammoniumkieseldekawolframat, welch letzteres aus der Lösung auskrystallisirt.

Normales Kaliumkieseldodekawolframat, $K_8SiW_{12}O_{42} + 14H_2O$, entsteht beim Kochen von Kaliumparawolframat mit gelatinöser Kieselsäure, wobei man vortheilhaft, um das Stossen zu vermeiden, das erstere in das Wasser einträgt, in welchem letztere suspendirt ist, und zu einer Probe von Zeit zu Zeit einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Sobald letztere keine Fällung mehr erzeugt, ist die Umwandlung vollendet und man erhält beim Erkalten und weiteren Einengen der Lösung Krusten, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das so erhaltene krystallinische, doppelbrechende Salz löst sich in 10 Thln. Wasser von 18° und in 3 Thln. desselben von 100° und enthält bei 100° noch 10 Mol. H_2O.

Saures Kaliumkieseldodekawolframat, $K_4H_4SiW_{12}O_{42} + 16H_2O$, wird durch Behandeln der Lösung des vorigen Salzes Chlorwasserstoffsäure, von der selbst ein Ueberschuss vorhanden sein darf, erhalten und krystallisirt in schönen, durchsichtigen, glänzenden, sechsgliedrigen Krystallen. Es löst sich in 3 Thln. Wasser von 20°, ist also viel löslicher als das normale Salz, verwittert langsam an der Luft und verliert über 100° ausser dem Krystallwasser noch 1 Mol. H_2O, um bei höherer Temperatur alles Wasser zu verlieren und dabei einen Rückstand zu ergeben, der sich vollständig in Wasser löst und wieder das unveränderte Salz entstehen lässt.

Setzt man zu der kochenden Lösung des normalen Salzes einen Ueberschuss von Schwefelsäure und concentrirt, so scheidet sich zunächst ein sehr saures, später das soeben beschriebene Salz ab. Bleiben beide in der Flüssigkeit stehen, so verwandeln sie sich in zwei- und eingliedrige, luftbeständige Krystalle einer Verbindung, $H_{10}K_6Si_2W_{24}O_{84} + 25H_2O$, die vielleicht nur 24 Mol. H_2O enthält und dann als $H_5K_3SiW_{12}O_{42} + 12H_2O$ zu betrachten wäre. Dieselbe wird durch Wasser zersetzt, wobei neben geringen Mengen unveränderten Salzes das saure Kaliumdodekasalz, ferner freie Säure, in welcher allerdings 0·6 % K_2O vorhanden sind, die aber vielleicht das Wasser ersetzen, entstehen.

Normales Natriumkieseldodekawolframat, $Na_8SiW_{12}O_{32}(+7H_2O?)$, wird ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz hergestellt und krystallisirt aus

der zur Syrupsconsistenz eingedampften Flüssigkeit in Nadeln, welche sich schlecht von der Mutterlauge befreien lassen und bei 100° annähernd die oben angegebene Zusammensetzung besitzen. Die bei 10° gesättigte wässrige Lösung des Salzes enthält 1 Thl. desselben (bei 100° getrocknet) auf 0·21 Thle. Wasser, und hat ein Vol.-Gew. von 3·05. Das saure Salz, welches aus der Lösung des vorigen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erhalten wird, bildet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40 bis 50° glänzende, eingliedrige Krystalle eines Hydrates $Na_4H_4SiW_{12}O_{42} + 11H_2O$, bei gewöhnlicher Temperatur aber auch ein solches mit 18 Mol. H_2O.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das normale Salz erhält man zuletzt eingliedrige, nicht verwitternde Krystalle eines Doppelsalzes von Natriumnitrat mit dem zuletzt erwähnten sauren Salze.

Behandelt man dagegen dieses mit viel Schwefelsäure oder mit der freien Dodekasäure, so erhält man gleichfalls eingliedrige Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2SiW_{12}O_{39} + 17H_2O$, die denen des vorigen Salzes sehr ähnlich sind und jedenfalls ein noch saureres (von MARIGNAC *sel monosodique* genanntes) Salz darstellen.

Das in Wasser schwer lösliche, in Salpetersäure leicht lösliche, krystallinische Silbersalz entsteht aus der freien Säure und Silbercarbonat oder -nitrat, und hat die Zusammensetzung $Ag_4SiW_{12}O_{40} + 9H_2O$.

Das Bariumsalz, $Ba_2SiW_{12}O_{40} + 16H_2O$, entsteht in zwei- und eingliedrigen Krystallen aus der freien Säure und Bariumcarbonat, und verwandelt sich beim Stehen in der Flüssigkeit in ein rhomboëdrisches Hydrat mit 24 Mol. Wasser.

Ein Bariumnatriumsalz entsteht in kleinen, zweigliedrigen Krystallen von der Zusammensetzung $Na_2Ba_2SiW_{12}O_{42} + 28H_2O$ beim Zersetzen des sauren Natriumsalzes mit Bariumchlorid und wird durch Wasser zerlegt.

Ein dem Bariumsalz analog zusammengesetztes, sehr schön rhomboëdrisch krystallisirendes Calciumsalz entsteht gleichfalls aus der freien Säure und Calciumcarbonat.

Auf gleichem Wege bildet sich aus syrupdicker Lösung ein eingliedriges, luftbeständiges Magnesiumsalz, $Mg_2SiW_{12}O_{40} + 18H_2O$, welches bei 100° 8 Mol. Wasser verliert.

Das Quecksilbersalz entsteht als gelber, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslicher Niederschlag, der bei 100° die Zusammensetzung $Hg_8SiW_{12}O_{42}$ besitzt.

B. Isokieseldodekawolframate.

Dampft man die Lösung der Dodekasäure zur Trockniss und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so bleibt Kieselsäure, die abfiltrirt wird, zurück, worauf die wieder zur Syrupsconsistenz verdampfte Flüssigkeit allmählich schöne, eingliedrige Krystalle einer Säure $SiW_{12}O_{38} + 24H_2O$ oder $H_8SiW_{12}O_{42} + 20H_2O$ ergiebt. Schon unter 100° schmelzen dieselben in ihrem Krystallwasser, werden dann fest und zerfallen bei 200° plötzlich zu feinem Pulver, welches noch 2 Mol. H_2O enthält und sich leicht unter Erhitzen in Wasser löst. Selbst über 300° verhalten sie sich noch ebenso und ergeben nach dem Lösen in Wasser die unveränderten Krystalle.

Auch diese Säure ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, zersetzt wie die erst beschriebene Säure die Carbonate, bildet aber so leicht lösliche Salze, dass dieselben nicht krystallisirt erhalten werden können. Bei ihrer Darstellung

erhält man fast immer im ersten Anschusse eine gewisse Menge von Dodekawolframsäure, jedoch verwandeln sich die Isosalze, falls sie rein sind, nicht in die isomeren Salze.

Es gelang MARIGNAC nicht, ein Ammoniumsalz zu erhalten, dagegen konnte ein Kaliumsalz, $K_8SiW_{12}O_{42} + 20H_2O$, in schlecht ausgebildeten Krystallen und ein saures, in prismatischen oder blättrigen Formen, von der Zusammensetzung $K_4SiW_{12}O_{40} + 9H_2O$ dargestellt werden.

Das saure Natriumsalz, $Na_4SiW_{12}O_{40} + 12H_2O$ bildet besser krystallisirende, ziemlich grosse Rhomboëder.

Versetzt man die freie Säure mit Bariumoxydhydrat, so wird der entstehende Niederschlag erst bleibend, wenn mehr als 2 Mol. Basis auf 1 Mol. Säure verwendet siud. Es sammelt sich dann am Boden des Gefässes eine ölige Flüssigkeit an, die an der Luft fest, glasig und brüchig wird. Die Masse hat dann die Zusammensetzung $Ba_4SiW_{12}O_{42} + 9H_2O$. Sie wird mit heissem Wasser pulvrig und enthält dann 27 Mol. H_2O.

Ein Calciumsalz, $Ca_2SiW_{12}O_{40} + 22H_2O$, kann aus der syrupsdicken Lösung in eingliedrigen, an der Luft feucht werdenden Krystallen erhalten werden.

C. Kieseldekawolframate.

Die Darstellung der zu dieser Reihe von Salzen gehörenden freien Säure ist sehr schwierig, weil letztere wenig beständig ist und ihre unlöslichen Silber- und Quecksilbersalze stets Ammoniak enthalten.

Man kocht Ammoniumparawolframat mit Kieselsäure, fällt das entstehende prismatische Ammoniumdodekasalz in der Kälte mit Mercuronitrat oder Silbernitrat, wäscht den entstehenden Niederschlag kalt aus und zersetzt ihn mit Chlorwasserstoffsäure, ohne einen Ueberschuss derselben anzuwenden. Selbst wenn, was absolut erforderlich ist, die Lösung nur im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt wird, missglückt die Darstellung der Säure oft. Ist dies nicht der Fall, so wird die Lösung dickflüssig, gummiartig, endlich erstarrt sie zu einem durchsichtigen gelben Glase, wobei sie noch wochenlang Wasser verliert. Schliesslich wird das Gewicht constant und die Säure verliert selbst bei 100° kein Wasser mehr und behält ihre Durchsichtigkeit.

An der Luft zerfliesst sie und berstet dabei mit Gewalt in Stücke. Zuweilen kann sie nach der Lösung wiederholt, ohne eine Zersetzung zu erleiden, eingedampft, oft selbst nahe auf 100° erwärmt werden, meist aber zersetzt sie sich dabei und bildet unter Abscheidung von Kieselsäure Krystalle der Isododekasäure.

Die im Vacuum oder bei 100° getrocknete Säure hat die Zusammensetzung $SiW_{10}O_{32} + 7H_2O$. Sie fällt Barium-, Calcium-, Magnesiumsalze nicht, giebt mit Silber- und Mercurosalzen gelbliche bezw. weisse Fällungen und ist, wie die anderen Säuren, in Alkohol und Aether löslich. Beim Behandeln mit Basen erhält man aus ihr etwas Dodekasalz und grössere Mengen Isododekasalz, aber nicht die entsprechenden Salze.

Das Ammoniumsalz, auf dem oben angegebenen Wege dargestellt, krystallisirt zweigliedrig, hat die Zusammensetzung $(NH_4)_8SiW_{10}O_{36} + 8H_2O$ und verliert bei 100° 4 Mol. Wasser.

Kaliumkieseldodekawolframat wurde von MARIGNAC aus der freien Säure und Kaliumcarbonat erhalten und zwar entweder als krystallinischer Niederschlag, oder in Gestalt von nadelförmigen Krystallen oder als blättrige Masse. Die letztere hat möglicherweise die Zusammensetzung $K_8SiW_{10}O_{36} + 17H_2O$, während die

übrigen Formen keine befriedigenden Analysenresultate ergaben. Bei Anwendung von überschüssigem Carbonat krystallisirt zuerst ein Gemenge von Dodeka- und Isododekasalz, zuletzt blättrige krystallinische Gruppen von der Zusammensetzung $K_4SiW_{10}O_{34} + 10H_2O$. Zuweilen wurden auch eingliedrige Krystalle eines Körpers $K_4SiW_{11}O_{37} + 12H_2O$, der vielleicht ein Doppelsalz ist, erhalten.

Das Natriumsalz ist nicht beständig, das Silbersalz hat bei 100° die Zusammensetzung $Ag_8SiW_{10}O_{36} + 8H_2O$. Fügt man Bariumchlorid zu der überschüssigen Säure, so erhält man einen, eine klebrige Masse bildenden Niederschlag, der an der Luft fest und glasig wird und in Wasser unlöslich ist. Es ist das Bariumkieseldekawolframat, $Ba_4SiW_{10}O_{36} + 22H_2O$.

Drechsel (2) benutzte die bereits von Marignac beobachtete, sich auch noch in wässriger Lösung zeigende starke Verwandtschaft der Kieselwolframsäure zum Aether zu einer bequemen Herstellungsmethode der freien Säure aus ihren Salzen. Man bereitet aus käuflichem Natriumwolframat mittelst Salpetersäure das Parawolframat, löst dieses in Wasser und kocht mit Kieselsäuregallerte, bis die Lösung beim Eintropfen in Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Die nun filtrirte Lösung wird eingedampft und nach dem Erkalten mit einem grossen Ueberschuss einer wieder erkalteten Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Fügt man nun zu der so vorbereiteten, in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung in kleinen Antheilen Aether hinzu und schüttelt nach jedem Zusatze gut um, — wegen des Erwärmens vorsichtig, — so löst sich derselbe anfangs auf, bald aber wird die Flüssigkeit trübe und milchig und sondert sich zuletzt in drei Schichten, deren unterste ölige fast die ganze Menge der Säure, die mittelste saures Natriumsulfat und Schwefelsäure, die oberste wässrigen Aether enthält. Die nach der Klärung abgezogene ölige Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Abdampfen auf dem Wasserbade von dem Aether befreit und giebt bei dem Erkalten prächtige Krystalle der freien Säure (Drechsel).

II. Phosphorwolframsäuren und Phosphorwolframate.

Zettnow entdeckte, dass Wolframate bei Zusatz von Phosphorsäure die Eigenschaft, durch Säuren gefällt zu werden, verlieren, und schrieb dies Verhalten der Bildung von Metawolframat zu, aber Scheibler (3) zeigte, dass diese Annahme unrichtig ist, dass sich vielmehr auf diesem Wege Phosphorwolframate, welche in ihrem Verhalten den Kieselwolframaten Marignac's sehr ähnlich sind, bilden. Später haben sich Gibbs (4), Sprenger (5), Brandhorst und Kraut (6), Drechsel, Lefort (7), Péchard (8) und Kehrmann mit hierhergehörenden Verbindungen beschäftigt.

A. Phosphorduodeciwolframsäure und -wolframate.

Die zu dieser Reihe gehörenden Verbindungen enthalten auf 1 Atom Phosphor 12 Atome Wolfram und wechselnde Mengen von Wasser und werden im allgemeinen auf die Formel $H_3PW_{12}O_{40} + xH_2O$ zurückgeführt.

Die Phosphorduodeciwolframsäure kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Als Scheibler Natriumparawolframat unter Zusatz der Hälfte seines Gewichtes an Phosphorsäure in kochendem Wasser löste und kurze Zeit im Sieden hielt, krystallisiste nach einiger Zeit nach seinen Angaben ein Natriumsalz, $Na_6H_{11}P_2W_6O_{31} + 31H_2O$. Durch Zersetzung des entsprechenden, schwer löslichen Bariumsalzes mittelst Schwefelsäure erhielt er eine in prachtvollen,

diamantglänzenden, an der Luft leicht verwitternden Octaëdern krystallisirende Säure, $H_{15}PW_{11}O_{43} + 18H_2O$. Durch Kochen des normalen Natriumwolframats mit Phosphorsäure, Neutralisiren der alkalisch reagirenden Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, Fällen mit Bariumchlorid und Zerlegen des so gewonnenen Bariumsalzes erhielt er eine Verbindung $H_{11}PW_{10}O_{38} + 8H_2O$. Nach KEHRMANN ist es wahrscheinlich, dass letztere Verbindung ein Natriumsalz war, dass die erstere aber die zu dieser Reihe gehörige Säure mit 12 Atomen Wolfram ist. SCHEIBLER ist also der Entdecker dieser so dargestellten Säure, deren wahre Zusammensetzung zuerst von GIBBS erkannt wurde. Kocht man nach dessen Angaben eine Lösung von 24 Mol. Na_2WO_4 mit 2 Mol. Na_2HPO_4, säuert dann an, fällt mit Mercuronitrat und zersetzt den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure, so bilden sich beim Verdampfen der Lösung im Vacuum glänzende, grosse, farblose oder schwefelgelbe Octaëder, $H_3PW_{12}O_{40} + 25H_2O$, während eine aus dem später zu beschreibenden Salze, $K_{12}P_2W_{18}O_{65} + 26H_2O$, auf gleichem Wege erhaltene Säure säulenförmige, undurchsichtige Krystalle eines Hydrates mit 18½ Mol. Wasser, welche beim Umkrystallisiren in farblose Octaëder eines Hydrates mit 30½ Mol. Wasser übergehen, gab.

Wieder anderen Wassergehalt zeigt dieselbe Säure, wenn sie nach den von SPRENGER gemachten Angaben gewonnen wird.

Derselbe versetzte reines Bariumwolframat bei Gegenwart der berechneten Menge Phosphorsäure mit wenig mehr Schwefelsäure, als zur Bildung der freien Säure nöthig war, erwärmte kurze Zeit, entfernte den Säureüberschuss durch vorsichtigen Zusatz von Bariumoxydhydrat und dampfte die Lösung zuerst im Wasserbade, später im Vacuum ein, wodurch diamantglänzende, schnell verwitternde Krystalle von der Zusammensetzung $H_3PW_{12}O_{40} + 29H_2O$ erhalten wurden.

DRECHSEL beschreibt eine Darstellungsweise der Phosphorwolframsäure, welche der für die Gewinnung der Kieselwolframsäure angegebenen ähnelt. 500 Grm. reines Natriumwolframat und 250 Grm. Natriumphosphat werden unter Erhitzen in 500 Cbcm. Wasser gelöst, die Lösung zur Krystallhaut verdampft und dann unter Umrühren, zuerst vorsichtig, 700—800 Cbcm. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·14 zur kochenden Lösung gefügt, wieder eingedampft und erkalten gelassen. Mit den ausgeschiedenen Krystallen wird die Flüssigkeit nun in einem Scheidetrichter so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser über der sauren Flüssigkeit lagert, dann die gelbliche untere Lösung abgezogen, vorsichtig eingedampft, wenn hierbei reducirt, durch Chlorwasser oxydirt und die erhaltene trockene Masse aus Wasser umkrystallisirt.

KRAUT und BRANDHORST wendeten ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung der Säure aus dem Natriumsalz, $Na_2HPW_{12}O_{40} + 13H_2O$, an: Sie lösen dasselbe in der Hälfte seines Gewichtes an Wasser, mengen mit $\frac{1}{10}$ vom Salze an concentrirter Chlorwasserstoffsäure und schütteln mit so viel reinem Aether, dass ein kleiner Theil desselben sich als obere Schicht erhebt. Aus der unteren wässrigen Schicht erhielten sie tesserale, einfach brechende Octaëder der von GIBBS beschriebenen Säure mit 25 Mol. Wasser.

Eine von PÉCHARD eingeschlagene Darstellungsmethode der Säure ist gerade für die Beurtheilung der chemischen Natur derselben von grossem Interesse. Es gelang ihm, dieselbe direkt aus Phosphorsäure und Metawolframsäure synthetisch zu erhalten. Verdampft man nach seinen Angaben in trockener Luftleere ein Gemisch von 1 Mol. Phosphorsäure und 3 Mol. Metawolframsäure bis zur Syrupsconsistenz und lässt die erhaltene gelbliche Flüssigkeit an trockener Luft stehen,

so scheiden sich schöne, farblose, zuweilen gelbliche, an der Luft schnell verwitternde Rhomboëder des Hydrates $H_3PW_{12}O_{40} + 28H_2O$ aus.

Aus dieser Bildungsweise liesse sich folgern, dass es die Metawolframsäure und nicht die Wolframsäure ist, welche sich mit Phosphorsäure verbindet.

KEHRMANN nnd FREINKEL (9) schlagen zur Gewinnung der Säure folgenden Weg ein: 100 Grm. des käuflichen Natriumwolframats und 15 Grm. Dinatriumphosphat werden in der eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, und so lange siedende Chlorwasserstoffsäure unter lebhaftem Umrühren hinzugefügt, bis sich aus der vollkommen klar gewordenen hellgelben Flüssigkeit ein Krystallpulver auszuscheiden beginnt. Erweist sich nach dem Erkalten und weiterem Zusatz der Säure diese Ausscheidung als beendet, so wird das von der Mutterlauge befreite Pulver in siedendem Wasser gelöst und durch Zufügung einer kochenden, möglichst gesättigten Auflösung von 20 Grm. Bariumchlorid das sich beim Erkalten ausscheidende Bariumsalz gewonnen. Nachdem dieses noch zweimal aus siedender, wässriger Lösung durch je 10 Grm. Bariumchlorid ausgeschieden und mit kaltem Wasser gewaschen, wird es aus siedendem Wasser umkrystallisirt, mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und die kalt gewordene Lösung zur Krystallhaut eingedampft. Die so erhaltenen grossen, durchsichtigen, farblosen, würfelförmigen Krystalle zeigen einen Stich ins Gelbliche, sind aber luftbeständig und enthalten 3 Mol. Constitutionswasser, während im Uebrigen der Wassergehalt fraglich ist. —

Die auf Lackmus stark sauer reagirenden Lösungen der normalen Salze dieser Säure entstehen nach KEHRMANN sehr glatt auf Zusatz löslicher Chloride oder Nitrate in geringem Ueberschuss zur concentrirten, wässrigen Lösung der Säure und entsprechen der allgemeinen Formel $R_3PW_{12}O_{40} + aq$.

Das Kaliumsalz, $K_3PW_{12}O_{40}$ (Wassergehalt fraglich), fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen der Säure und ihrer löslichen Salze auf Zusatz löslicher Kaliumsalze in Gestalt eines weissen, feinpulvrigen, dichten, schweren Niederschlages, der — im Gegensatz zu den Kaliumsalzen der anderen Säuren — in Wasser so gut wie unlöslich ist. GIBBS erhielt ein mit $5\frac{1}{2}$ bezw. $8\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisirendes Hydrat desselben in Gestalt körniger Krystalle aus den berechneten Mengen Kaliumphosphat, Natriumwolframat und überschüssiger Chlorwasserstoffsäure.

Ein Natriumsalz, $Na_3PW_{12}O_{40} + 11H_2O$, wurde von BRANDHORST und KRAUT aus einer Lösung von 24 Mol. Natriumwolframat und 1 bis 1·5 Mol. Natriumphosphat auf Zusatz siedender Chlorwasserstoffsäure bis zur Ausscheidung eines Krystallpulvers in durchsichtigen, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Octaëdern oder rhomboëdrischen Tafeln erhalten. Nach KEHRMANN ist es identisch mit der von SCHEIBLER für die freie Säure gehaltenen Verbindung. SPRENGER erhielt aus der stark verdünnten, freien Säure und Natriumcarbonat beim Einengen im Vacuum ein Hydrat $Na_3PW_{12}O_{40} + 29H_2O$. KEHRMANN und FREINKEL lassen den Wassergehalt des Körpers fraglich.

Ein Natriumsalz, $Na_2HPW_{12}O_{40} + 13H_2O$, entsteht nach BRANDHORST und KRAUT in folgender Weise:

1 Kgrm. käufliches Natriumwolframat wird mit 100 Grm. Dinatriumphosphat in 4 Liter warmen Wassers gelöst und in diese Mischung, während sie in kreisender Bewegung erhalten wird, 750 Grm. vorher auf das Vierfache verdünnter Chlorwasserstoffsäure von 1·175 spec. Gew. langsam eingetragen. Hierauf verdampft man die klare Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockniss

und übergiesst den Rückstand mit 2½ Liter eines Gemisches von gleichen Theilen Weingeist und Aether. Die nach 24 Stunden vom Kochsalz abfiltrirte, ätherweingeistige Lösung lässt nach dem Abdestilliren des Aetherweingeistes einen blauen Rückstand, den man mit einem Liter Wasser übergiesst und durch Erhitzen mit Bromwasser oder etwas Salpetersäure entfärbt. Die erzeugte, in der Regel trübe Lösung wird durch Decantiren von dem geringen, sich langsam absetzenden, weissen Bodensatze befreit und zur Krystallisation verdunstet.

Das erhaltene, aus Wasser umkrystallisirte Salz bildet grosse, gelbe, optisch zweiaxige Krystalle von 4·722 spec. Gew. GIBBS erhielt bei Anwendung von Salpetersäure schwefelgelbe, bei Anwendung von Salzsäure weisse Krystalle derselben Verbindung. Die bei Siedehitze dargestellte wässrige Lösung hält nach dem Auskrystallisiren bei 20° noch 64·1 § des krystallisirten Salzes und zeigt ein spec. Gew. von 2·0

BRANDHORST und KRAUT berechnen für eine Lösung des wasserhaltigen Salzes, wenn p den Procentgehalt derselben bezeichnet, das spec. Gew. der Lösung nach der Formel:

$$s = 0{\cdot}99797 + 0{\cdot}00844p + 0{\cdot}0000018p^2 + 0{\cdot}0000017245p^3,$$

und für das wasserfreie Salz dasselbe nach der Formel:

$$s = 0{\cdot}99797 + 0{\cdot}009148p + 0{\cdot}00000217p^2 + 0{\cdot}0000021885p^3.$$

SPRENGER erwähnt die Existenz eines aus der freien Säure und der berechneten Menge Natriumcarbonat zu erhaltenden Salzes, $NaH_2PW_{12}O_{40} + 29H_2O$.

Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$, wird nach KEHRMANN wie das oben beschriebene Kaliumsalz erhalten und zeigt dieselben Eigenschaften. Nach GIBBS erhält es ca. 20 Mol. Wasser.

Das Bariumsalz, $Ba_3P_2W_{24}O_{80}$, (mit nicht bestimmtem Wassergehalt) wird nach KEHRMANN aus dem entsprechenden Natriumsalz und Bariumchlorid erhalten. GIBBS erhielt es ebenfalls durch Umsetzung verschiedener Natriumsalze und zwar mit 46 Mol. Wasser, und SPRENGER stellte es durch Lösen von Bariumcarbonat in der freien Säure bis zur Sättigung (mit 58 Mol. Wasser) her. Auf gleichem Wege, aber durch Anwendung der berechneten Menge des Carbonates, wurden von letzterem zwei Verbindungen, $BaHPW_{12}O_{40} + 28\frac{1}{2}H_2O$ und $Ba_2H_2P_2W_{24}O_{80} + 59H_2O$, beide in grossen Krystallen, erhalten.

BRANDHORST uud KRAUT gewannen durch Eintragen von Bariumcarbonat in die Lösung des von ihnen beschriebenen Natriumsalzes ein durch Alkohol aus der Lösung fällbares Natrium-Bariumsalz, $NaBaPW_{12}O_{40} + 23H_2O$, in kleinen, mattweissen, undeutlich ausgebildeten Krystallen.

Die Schwermetallsalze sind mit Ausnahme des Silber- und Mercurosalzes gleichfalls leicht löslich. SPRENGER erwähnt die Existenz zweier den Natriumsalzen entsprechenden Silbersalze, $AgH_2PW_{12}O_{40} + 28H_2O$ und $Ag_3PW_{12}O_{40} + 29H_2O$. Er beschrieb ferner grüne, reguläre Krystalle eines Kupfersalzes, $Cu_3P_2W_{24}O_{80} + 58H_2O$. —

Die Lösung der meisten Alkaloïde, ferner organische, stickstoffhaltige Basen werden durch die Salze, aber nur aus saurer, nicht aus alkalischer Lösung gefällt, ein Verhalten, welches die Verbindungen dieser Reihe mit denen der übrigen und den Metawolframaten gemeinschaftlich haben (KEHRMANN).

SPRENGER leitet die Verbindungen dieser Reihe von einer Säure, $OP(O\cdot WO_2\cdot O\cdot WO_2\cdot O\cdot WO_2\cdot O\cdot WO_2\cdot OH)_3$, ab und weist darauf hin, dass der Wassergehalt derselben in offenbarer Abhängigkeit von der Menge der in ihnen enthaltenen Basis steht: je weniger von der letzteren vorhanden ist, um so grösser ist die An-

zahl der vorhandenen Wassermoleküle, so dass sich die aufgelösten Formeln der von ihm beschriebenen Salzreihen, wie folgt darstellen:

$RO, P_2O_5, 24WO_3 + 60H_2O$
$2RO, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$ } R' = Ag oder Na
$3RO, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$
$BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 60H_2O$
$2BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$
$3BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$ $3CuO, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$

und diesen Verbindungen würde sich vollständig die von ihm beschriebene Säure mit 61 Mol. H_2O als

$$3H_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$$

anschliessen.

B. Phosphorwolframate, welche auf 1 Atom P. 11 Atome W. enthalten.

Wie SPRENGER zuerst erkannt hat, werden die Salze der vorstehenden Reihe beim Behandeln mit Basen, je nach der Menge der letzteren in Phosphorwolframat mit geringerem Gehalt an Phosphor und gleichzeitig in Wolframat, schliesslich vollständig in Phosphat und Wolframat gespalten. Es wurde von ihm festgestellt, dass aus dem Bariumsalz nach der Gleichung

$$3BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 6Ba(OH)_2 = 7BaO, P_2O_5, 22WO_3 + 2BaWO_4 + 6H_2O$$

das Bariumsalz der hier zu besprechenden Reihe neben normalem Bariumwolframat entsteht.

KEHRMANN und FREINKEL (30) verfolgten dieses Verhalten weiter und stellten noch andere hierher gehörende Verbindungen her, während es nach ihnen nicht gelingt, die zu den Salzen dieser Reihe zugehörende freie Säure zu isoliren, was, wie weiter unten zu erwähnen, durchaus keine absolute Nothwendigkeit ist.

Sie haben in ähnlicher Weise wie SPRENGER aus dem Bariumsalz mittelst Bariumcarbonats und aus den übrigen Verbindungen der vorher besprochenen Reihe mit Basen verschiedene Salze, welche auf 1 At. P 11 At. W enthalten, dargestellt. — (aq bedeutet im Folgenden, dass KEHRMANN und FREINKEL den Wassergehalt fraglich lassen).

Das Bariumsalz, $7BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, entsteht in stark lichtbrechenden, milchweissen, grossen, aus octaëdrischen Krystallen zusammengesetzten, spiessigen Aggregaten, wenn eine siedende, concentrirte Auflösung des Salzes, $3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + aq$, so lange mit pulvrigem $BaCO_3$ versetzt wird, als sich dieses unter Aufbrausen klar auflöst, nach dem Erkalten der filtrirten Auflösung. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Versetzt man seine heisse Lösung mit Silbernitrat, so krystallisirt ein

Barium-Silber-Doppelsalz, $3BaO \cdot 4Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, in hellgelben, glänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallen.

Das Kaliumsalz, $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, erhält man durch Zusatz einer verdünnten Lösung von K_2CO_3 zu einer kochenden, wässrigen Suspension des Salzes $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 + aq$, bis dieses nahezu gelöst ist, und Eindampfen des Filtrats. Es bildet grosse, farblose, leicht lösliche, luftbeständige Rhombenoctaëder, welche oft rosettenförmig angeordnet sind. Auf Zusatz von löslichen Metallsalzen zur concentrirten Lösung desselben entstehen verschiedene, meist gut krystallisirte Doppelsalze, die aber bezüglich des molekularen Verhältnisses der vorhandenen Basen nicht constant zusammengesetzt sind. Ihre allgemeine Formel ist: $(7 - x)K_2O + x\overset{II}{R}O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$.

Die gut krystallisirenden Salze, $7R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, lassen sich aus reinem und auch aus essigsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren, werden aber durch Alkalioxydhydrate und Mineralsäuren leicht unter Spaltung ihres Moleküls und Bildung neuer Salzreihen zerlegt. Die Lösungen der hierher gehörigen Salze starker Basen reagiren auf Lackmus neutral, während die normalen Phosphorduodeciwolframate und später zu besprechenden Phosphorluteowolframate Lackmus deutlich röthen.

Behandelt man die Salze dieser Reihe mit Mineralsäuren, so entstehen neben Körpern der ersten Reihe

C. Phosphorwolframate, welche auf 2 Atome P 21 Atome W enthalten, deren zugehörige, in freiem Zustande sehr beständige Säure gleichfalls herstellbar ist.

Zur Darstellung derselben geht man zweckmässig von dem normalen Kaliumsalz aus, welches folgendermaassen erhalten wird:

Die siedende, concentrirte Lösung des Salzes, $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 + aq$, wird unter Umschütteln tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis hierbei kein unlöslicher, weisser Niederschlag mehr ausfällt und die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumphosphorduodeciwolframat giebt mit gepulvertem Kaliumchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Absaugen aus wenig lauwarmem, mit zwei Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisirt wird. Nach dem Erkalten des Filtrats erhält man stark glänzende, farblose, in kaltem Wasser leicht lösliche, sechsseitige Säulen des Salzes.

Das normale Ammoniumsalz, $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 + aq$, fällt in kleinen, prismatischen Krystallen auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung zu der Lösung des Kaliumsalzes aus. Die Fällung wird wiederholt in lauwarmer, verdünnter Salzsäure gelöst, dann immer wieder mit Salmiak gefällt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation wird das durch Waschen mit wenig Wasser vom anhängenden Salmiak befreite Salz aus wenig warmem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisirt, worauf bei langsamem Erkalten das Salz in sechsseitigen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Prismen erhalten wird.

Behandelt man dieses Ammoniumsalz nach der für die Darstellung der Phosphorluteowolframsäure weiter unten angegebenen Methode mit Königswasser, so scheidet die bis zur Krystallhaut eingedampfte Flüssigkeit äusserst leicht lösliche, durchsichtige, farblose, vierseitige Prismen der Säure $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3$ ab, deren Lösung sich ohne Zersetzung kochen lässt, während die angeführten Salze hierbei geringe Zersetzung erleiden.

Das normale Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zur kalten, concentrirten Lösung der freien Saure in leicht löslichen, sechseitigen Säulen vom Aussehen des Kaliumsalzes. Auch die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Kochen theilweise unter Ausscheidung eines weissen, unlöslichen Niederschlages.

D. Verbindungen, welche auf 1 Atom P. 10 Atome W. enthalten

Aus Phosphorsäure und der berechneten Menge Metawolframsäure und Abdampfen erhielt PÉCHARD reguläre Octaëder einer mit 22 Mol. Wasser krystallisirenden Säure, $P_2W_{20}O_{65}$, die beim Umkrystallisiren aus Wasser ein Hydrat mit 50 Mol. Wasser ergiebt.

Als GIBBS 24 oder 18 oder 12 Mol. normalen Natriumwolframats mit 2 Mol. Dinatriumphosphat zusammen löste, erhielt er nach dem Ansäuern und Zusatz von Bariumchlorid schöne, farblose, leicht lösliche Krystalle einer Verbindung $Ba_6P_2W_{20}O_{71} + 48H_2O$.

E. Verbindungen, welche auf 1 Atom P 9 Atome W enthalten.

Verbindungen dieser Reihe, denen von KEHRMANN, ihrem Entdecker, ursprünglich (11) ein Gehalt von 8 Atomen W zugeschrieben wurde, entstehen, wenn ein beliebiges Alkalimetallwolframat, oder auch ein phosphorwolframsaures Salz einer anderen Reihe, bei Gegenwart von nicht zu wenig Natriumphosphat mit überschüssiger Phosphorsäure so lange gekocht wird, bis die Lösung eine rein citronengelbe Farbe angenommen hat und auf Zusatz von Salmiaklösung kein Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Ammonium mehr entsteht.

Zur Darstellung der Säure und ihrer Salze verfährt man zweckmässig, wie folgt:

100 Grm. in der hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöstes normales Natriumwolframat werden mit 150 Grm. syrupöser Phosphorsäure und 50 Cbcm. Wasser versetzt und unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Intensität der rasch eintretenden Gelbfärbung der Lösung nicht mehr wahrnehmbar zunimmt. Nun setzt man tropfenweise unter andauerndem Kochen 20 Cbcm. starke Salpetersäure hinzu, lässt erkalten und versetzt dann die Flüssigkeit unter Umschwenken so lange mit kleinen Mengen gepulverten Salmiaks, bis die über dem ausfallenden, gelben Krystallpulver stehende Lösung nahezu farblos geworden ist. Das abgesaugte Krystallpulver wird in wenig kaltem Wasser gelöst, nochmals mit Salmiak gefällt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Sodann wird es aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. Kleine Mengen dünner, hellgelber Nädelchen eines anderen Ammoniumsalzes, dessen Zusammensetzung noch nicht feststeht, werden durch Abschlämmen von den grossen, durchsichtigen, citrongelben Prismen des Ammoniumsalzes dieser Reihe getrennt und dieses selbst noch wiederholt umkrystallisirt.

Dasselbe bildet prachtvoll ausgebildete, prismatische, trikline Krystalle, die an trockner Luft verwittern und sich leicht, in Folge von Lichteinwirkung, durch partielle Reduction grünlich färben.

Zur Darstellung der Säure $H_3PW_9O_{31} + 18H_2O$ wird nach der zuerst von DEBRAY für die Herstellung der Phosphormolybdänsäure angegebenen Methode das gereinigte Ammoniumsalz mit Königswasser bis zur vollständigen Zerstörung des Ammoniaks gekocht, die gelbe Lösung zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, und der Rückstand aus ganz wenig lauwarmem Wasser krystallisirt.

So werden grosse, citrongelbe, luftbeständige, gewöhnlich sehr regelmässig ausgebildete, sechseitige Tafeln der Säure, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und durch starke Mineralsäuren ebensowenig verändert werden, wie die Phosphorduodeciwolframsäure, erhalten.

Die normalen, stets gelb gefärbten, meist leicht löslichen Salze von der allgemeinen Formel $R'_3PW_9O_{31} + aq$ werden leicht durch Zusatz der betreffenden Chloride oder Nitrate zu concentrirten Lösungen der Säure und Krystallisation erhalten.

Das normale Bariumsalz ist ziemlich schwer löslich und bildet kleine, hellgelbe, atlasglänzende Blättchen.

Das normale Natriumsalz, welches nach KEHRMANN identisch mit der LEFORT'schen Metaluteowolframsäure (s. pag. 241) ist, krystallisirt aus, wenn die nach dem Kochen gelb gewordene Mischung von Natriumwolframat und überschüssiger Phosphorsäure stark eingedampft wird, oder kann durch Umsetzung des Bariumsalzes mittelst Natriumsulfats in leicht löslichen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln, welche der freien Säure gleichen, erhalten werden.

Das normale Kaliumsalz bildet ziemlich leicht lösliche, durchsichtige, citrongelbe, trikline, dem Ammonium- und Silbersalz amorphe Prismen.

Das durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat erhaltene normale Silbersalz ist in Wasser leicht löslich.

Die Salze von Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, Fe, Al und Cr sind ebenfalls in Wasser leicht lösliche, gut und meistens in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Verbindungen, dagegen ist das

Mercurosalz in Wasser sehr schwer löslich und fällt auf Zusatz von Mercuronitrat aus nicht zu verdünnter Lösung der Säure und ihrer übrigen Salze als braungelbes, krystallinisches Pulver aus.

Alkaloide und stickstoffhaltige, organische Basen werden durch die Säure in Gestalt gelb gefärbter Niederschläge gefällt. —

GIBBS stellte durch Versetzen des kochenden Gemenges von 10 Mol. normalen Natriumwolframats und 1 Mol. Dinatriumphosphats mit Essigsäure und Alkohol und Umsetzung des ausgeschiedenen Salzes mit Kaliumchlorid eine Verbindung mit $30H_2O$ dar und beschreibt auch ein saures Salz K_2O, $5H_2O$, P_2O_5, $18WO_3 + 11H_2O$.

Die Phosphorluteowolframsäure und ihre Salze werden durch überschüssige, starke Säuren nicht zersetzt, jedoch bewirkt der geringste Ueberschuss einer starken Base Spaltung des Moleküls, indem Salze der folgenden Reihe gebildet werden.

F. Phosphorwolframate, welche auf 2 Atome P 17 Atome W enthalten.

Werden die normalen Salze der Luteoreihe mit Alkalimetallcarbonaten behandelt, so wird 1 Mol. WO_3 abgespalten, und es findet eine Addition von 2 Mol. Basis statt, so dass Verbindungen von der allgemeinen Formel $\overset{I}{R}_{10}P_2W_{17}O_{61}$ ($= 5R'_2O$, P_2O_5, $17WO_3$) gebildet werden (KEHRMANN).

Ammoniumbicarbonat wirkt also auf das Salz $(NH_4)_3PW_9O_{31} + 14H_2O$, nach der Gleichung

$$3(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 18WO_3 + 3(NH_4)_2O = 5(NH_4)_2O,\ P_2O_5,\ 17WO_3 + (NH_4)_2WO_4$$

ein. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes dieser Reihe wird eine kaltgesättigte Lösung des Luteosalzes mit 10§ Ammoniumbicarbonat in kleinen Antheilen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag abscheidet. Er wird, nachdem er mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen ist, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, und so schwere, tafelförmige Krystalle der mit 16 Mol. Wasser krystallisirenden Verbindung dieser Reihe erhalten. Sie wird beim Kochen der wässrigen Lösung unter Ammoniakabgabe zersetzt.

Das Kaliumsalz, $K_{10}P_2W_{17}O_{61} + 22H_2O$, wird nach der analogen Methode in schneeweissen, atlasglänzenden, in Wasser schwer löslichen, aber daraus unzersetzt umkrystallisirbaren Blättchen erhalten.

Säuren zersetzen die Verbindungen dieser Reihe unter Bildung geringer Mengen von Phosphorduodeciwolframaten, grösserer Mengen von Salzen der Luteoreihe und einer entsprechenden Menge Phosphorsäure.

G. Verbindungen, welche auf 1 Atom P 7 Atomen W enthalten.

Die Salze dieser Reihe entsprechen der allgemeinen Formel $3R_2O, P_2O_5, 7WO_3 + xaq$.

Das normale Natriumsalz, $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 7WO_3 + aq$, wird erhalten, wenn man eine möglichst gesättigte, wässrige Lösung von Na_2WO_4, in der Kälte mit wässriger Phosphorsäure bis zum Eintritt deutlich saurer Reaction versetzt und die syrupdicke, stark süss und zugleich unangenehm metallisch schmeckende Flüssigkeit monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach einigen Wochen beginnt die Ausscheidung grosser, gut ausgebildeter, vollkommen durchsichtiger, rhombischer Prismen mit Domenflächen, welche in der Flüssigkeit langsam wachsen, aus wenig lauwarmem Wasser wiederholt umkrystallisirt und durch Waschen mit 50% Alkohol gereinigt werden, aus.

Das normale Ammoniumsalz erhält man aus dem Natriumsalz durch wiederholtes Fällen mit Salmiaklösung in der Kälte. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer ohne Zersetzung löslich, beim Kochen verliert es aber Ammoniak. Auf Zusatz von wenig Alkohol zu der bei 20—30% gesättigten Lösung krystallisirt es in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, würfelförmigen Krystallen, welche von kaltem Wasser nur schwer benetzt werden.

Mit Bariumchlorid geben die beiden Salze einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, anfangs flockigen, bald pulverig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Calciumchlorid erzeugt erst nach längerer Zeit eine schwer lösliche krystallinische Ausscheidung eines Doppelsalzes.

Silbernitrat im Ueberschuss fällt das Silbersalz in Gestalt eines voluminösen weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlags, welcher sich im Ueberschuss des Natrium- und Ammoniumsalzes leicht unter Bildung von Doppelsalzen löst.

H. Verbindungen, welche auf 1 Atom P 6 Atome W enthalten.

Die zu dieser Reihe gehörende Säure entsteht nach PÉCHARD aus berechneten Mengen Phosphorsäure und Metawolframsäure in triklinen, in Wasser leicht löslichen Prismen eines Hydrates $P_2W_{12}O_{41} + 42H_2O$. Dasselbe wird durch überschüssige Alkalien in Phosphat und Wolframat, durch Säuren in der Wärme unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzt.

Salze von der Formel $R'PW_6O_{21} + xaq$ bilden Kalium, Lithium, Thallium und Silber, solche von der Zusammensetzung $2R_2P_2W_{12}O_{43} + xaq$ Natrium, Ammonium, die Erdalkalimetalle, Zink, Blei und Kupfer. Das Kalium-, Ammonium-, Blei-, Silber- und Mercurosalz ist unlöslich, die übrigen meistentheils leicht löslich. —

Weitere hierhergehörende Verbindungen sind abgesehen von solchen, für deren Existenz wohl Anzeichen vorhanden sind (KEHRMANN), die aber noch nicht analysirt sind, die folgenden.

III. Pyro- und Metaphosphorwolframate.

Auch die Pyro- und Metaphosphorsäuren besitzen wie die Phosphorsäure die Fähigkeit, sich mit Wolframaten zu complexen Verbindungen zu vereinigen.

Pyrophosphorwolframate wurden von GIBBS durch Kochen von Pyrophosphaten mit Wolframtrioxydhydrat dargestellt. Danach würde also letzteres

nicht, wie andere Säuren, den Uebergang der ersteren in Orthophosphate bewirken. So wurde das Salz, $13K_2O, 9P_2O_5 22WO_3 + 5H_2O$, erhalten, während durch Kochen von Natriumparawolframat mit Natriumpyrophosphat und Zusatz von Kaliumbromid bezw. Ammoniumbromid und Essigsäure die Verbindungen $18K_2O, 9P_2O_5, 22WO_3 + 49H_2O$ bezw. $14(NH_4)_2O, 6Na_2O, 9P_2O_5, 22WO_3 + 21H_2O$, entstehen.

Metaphosphorwolframate: Aus glasiger Phosphorsäure und Kaliumwolframat entsteht nach GIBBS, $4K_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 2H_2O$, in ähnlicher Weise die Verbindung $2(NH_4)_2O, P_2O_5, 18WO_3 + 11H_2O$.

Orthometaphosphorwolframat, $11K_2O, 7Na_2O, 6P_2O_5 22WO_3 + 42H_2O$, entsteht aus dem sauren Natriumsalz der Phosphorduodeciwolframsäure, Natriummetaphosphat und Kaliumbromid.

IV. Phosphorigwolframsaure Salze.

Aus Ammoniumparawolframat und der Lösung von Phosphortrichlorid in Wasser entsteht $6(NH_4)_2O, 4H_3PO_3, 22WO_3 + 25H_2O$, in fast weissen, sich mit gelber Farbe in Wasser lösenden Krystallen und in analoger Weise die Verbindungen $5K_2O, 16H_3PO_3, 32WO_3 + 46H_2O$ und $2Na_2O, 8H_3PO_3, 22WO_3 + 35H_2O$.

Ein Phosphorphosphorosowolframat, $5K_2O, 2H_3PO_3, P_2O_5, 24WO_3 + 13H_2O$, entsteht durch Fällen eines Gemisches von Natriumwolframat, Phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure mit Kaliumbromid.

Auch ein complicirt zusammengesetztes unterphosphorigsaures und phosphorunterphosphorigsaures Kalium- bezw. Kalium-Natriumsalz wird von GIBBS beschrieben.

V. Arsenwolframsäuren und Arsenwolframate.

Hierhergehörende Verbindungen sind von GIBBS (13), FREMERY (14), KEHRMANN (15) und LEFORT (16) untersucht worden.

Dieselben sind noch nicht so eingehend wie ein Theil der Phosphorwolframate erforscht.

FREMERY glaubte durch Zerlegung von Bariumwolframat mittelst Schwefelsäure bei Gegenwart von Arsensäure und Verdampfen der erhaltenen goldgelben Lösung eine freie nicht krystallisirbare Säure erhalten zu haben. Sie ist jedoch nach KEHRMANN ein Gemisch verschiedener Säuren und enthält eine sogen. α-Anhydroarsenwolframsäure, $H_3AsW_8O_{28} + 16H_2O$. Da diese Säure der später von KEHRMANN als Phosphorluteowolframsäure (mit 9 Mol. WO_3) erkannten Verbindung nach Angaben desselben isomorph sein soll, wird sie wahrscheinlich gleichfalls 9 Mol. WO_3 enthalten.

Die von FFEMERY beschriebenen Salze $3(NH_4)_2O, As_2O_5, 19WO_3 + 18H_2O$ und $3K_2O, As_2O_5, 19WO_3 + 15{\cdot}6H_2O$, sind nach KEHRMANN gleichfalls als Gemenge anzusprechen.

Die von KEHRMANN hergestellten Salze mit 8 At. Wolfram ($As_2O_5 : WO_3 = 1:16$) sind voraussichtlich solche, die 9 Atome desselben enthalten.

GIBBS, der sich zuerst mit hierher gehörenden Körpern beschäftigte, beschreibt die folgenden Verbindungen:

Kaliumarsenwolframat, $3K_2O, As_2O_5, 6WO_3 + 3H_2O$, wird als weisser, sehr feinkörniger Niederschlag erhalten, wenn man zu der wässrigen Lösung von Kaliumparawolframat eine Lösung von KH_2AsO_4 fügt.

Für die Bildung des in Kaliumoxydhydrat leicht löslichen Salzes wird von ihm die folgende Formel angegeben:

$5K_2O, 12WO_3 + 2KH_2AsO_4 + 4H_2O = 2(3K_2O, As_2O_5, 6WO_3 + 3H_2O)$.

Ammoniumarsenwolframat, $4(NH_4)_2O, 2H_2O, As_2O_2 6WO_2 + 3H_2O$, entsteht in folgender Weise:

Bringt man Ammoniumarsenat und Natriumwolframat in Lösung zusammen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar. Nach einiger Zeit bildet sich jedoch ein dichter, weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich nach Verlauf von 12 Stunden vollständig abgeschieden hat und in kochendem Wasser leicht löslich ist, um beim Verdunsten der Lösung als weisse, amorphe Masse zurück-zu bleiben.

Silberarsenwolframat, $6Ag_2O, As_2O_5 16WO_3 + 11H_2O$, wurde von GIBBS in folgender Weise dargestellt: 100 Grm. Na_2WO_4 und 25 Grm. Arsensäure wurden zusammen gelöst, die Lösung eine zeitlang gekocht, dann filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Nach einem Tage schieden sich aus dieser Lösung reichlich Krystalle von Natriumarsenat aus, und aus der, von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge nach einiger Zeit ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag, welcher wieder gelöst und mit einem Ueherschuss von Natriumbromid versetzt wurde. Der hierdurch entstehende, nach dem Auswaschen und Trocknen in heissem Wasser gelöste Niederschlag gab beim Umsetzen mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen, mit Silberarsenat gemengten Niederschlag. Die Masse wurde behufs Lösung des Silberarsenats mit stark verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch mikrokrystallinische, nadelförmige, in kaltem Wasser kaum lösliche Krystalle des Salzes erhalten wurden. —

GIBBS beschreibt ferner auch Verbindungen, die arsenige Säure, arsenige Säure und Phosphorsäure, Arsensäure und arsenige Säure, Zinnsäure, Antimonsäure, antimonige Säure, antimonige Säure und Phosphorsäure neben Wolframsäure enthalten, welche jedoch wahrscheinlich sämmtlich Gemenge sind und je nur einmal erhalten wurden.

VI. Wolframvanadate.

Die vielfachen Analogien der Phosphorsäure und Vanadinsäure liessen erwarten, dass auch letztere im Stande ist, sich mit Wolframsäure bezw. Wolframaten zu verbinden.

Die eisten diesbezüglichen ausführlicheren Untersuchungen sind gleichfalls von GIBBS (17) angestellt. Später haben sich DITTE (17), ROSENHEIM (18), FRIEDHEIM (19) und FRIEDHEIM und LEVY (20) mit der Untersuchung der hierhergehörenden Verbindungen beschäftigt.

Es ist ROSENHEIM nicht gelungen, die von GIBBS beschriebenen Verbindungen genau in der Zusammensetzung zu erhalten, wie sie von jenem beschrieben worden sind. Dagegen stellte er durch Einwirkung von Vanadinsäurehydrat auf die Parawolframate des Natriums, Kaliums und Ammoniums und durch Umsetzung der dabei erhaltenen Verbindungen mit Bariumchlorid bezw. Silbernitrat eine Reihe von ausgezeichnet krystallisirenden, gelbroth gefärbten Körpern, welche auf 2 Mol. R_2O, 4 Mol. WO_3 und 1 Mol. V_2O_5 und wechselnde Mengen Wassers enthalten, her. Er gab ihnen die Formel $8\overset{I}{R}_2O, 16WO_3, 4V_2O_5, 9H_2O + xH_2O$ und betrachtete sie als Salze einer Vanadinwolframsäure, $8\overset{I}{R}_2O, 16WO_3, 4V_2O_5, 9H_2O + 24H_2O$, die er durch Umsetzen des Gemenges

der berechneten Menge Bariumsalze beider Säuren mittelst Schwefelsäure dargestellt zu haben glaubte.

Ausser diesen Verbindungen entstanden bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframate noch geringe Mengen purpurroth gefärbter Salze, die, im Gegensatz zu den soeben erwähnten, durch Säuren nicht gefällt wurden, sich also wie Metawolframate verhielten, von denen jedoch nur durch doppelte Umsetzung eine tiefrubinroth gefärbte Bariumverbindung $4BaO, 12WO_3, 4V_2O_5 + 41H_2O$ isolirt werden konnte. —

Während sämmtliche im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen über complexe Verbindungen der Wolframsäure und auch die an anderen Stellen erörterten über complexe Salze anderer Säuren von dem Gesichtspunkt ausgingen, dass es sich bei ihnen, gleichgültig, ob eine den betreffenden basishaltenden Körper entsprechende Verbindung, die neben den beiden Säuren nur die Elemente des Wassers enthält, — die freie Säure — existirt oder nicht, stets um Salze besonderer complexer Säuren handelt, bewies FRIEDHEIM bei seinen Untersuchungen über Wolframvanadate, dass diese Ansicht irrig sei.

Er verfolgte die Einwirkung der Vanadinsäure auf Wolframate quantitativ, d. h. liess auf die Lösungen derselben das Säureanhydrid bis zur Sättigung einwirken, was möglich ist, da man hier im Gegensatz zu den übrigen löslichen Säuren den Endpunkt der Reaction genau erkennen kann, und untersuchte die aus der Lösung auskrystallisirten Produkte.

Dabei wurde festgestellt, dass Vanadinsäure nicht anders wie jede andere Säure auf Wolframate einwirkt. Sie entzieht denselben unter Bildung von Vanadaten Basis und bildet saure Vanadate und Wolframate, die sich, wie von FRIEDHEIM zuerst angenommen wurde, zu Doppelsalzen verbinden und deren Natur von der Zusammensetzung der angewendeten Wolframate abhängt.

Bei einer Wiederholung der Versuche ROSENHEIM's ergab sich z. B., dass nach der Gleichung

$$5R_2O, 12WO_3 + 3V_2O_5 = R_2O, 3V_2O_5 + 3(R_2O, 4WO_3),$$

aus Parawolframat und Vanadinsäure Metawolframat und Trivanadat entsteht und dass letzteres nun entweder mit dem Parawolframat die sogen. »Parawolframtrivanadate«

$$5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5 = 6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$$

oder mit dem Metawolframat die »Metawolframtrivanadate«

$$3(R_2O, 4WO_3) + R_2O, 3V_2O_5 = 4R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$$

bildet, von denen die letzteren, ebenso wie die Metawolframate, durch Säuren nicht fällbar sind, während die Doppelsalze der Parareihe das entgegengesetzte Verhalten, den gewöhnlichen Wolframaten entsprechend, zeigen.

Dieses Verhalten und die durch obige Gleichung veranschaulichte Bildungsweise führte dazu, für die Parawolframtrivanadate die durch die Analysen sich direkt ergebende Molekulargrösse zu verdreifachen, statt, wie dies von ROSENHEIM geschehen, zu vervierfachen:

$$3(2R_2O, 4WO_3, V_2O_5) = 6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5 = 5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5$$

und noch mehr der Umstand, dass es sich wohl möglich erwies, die Parawolframtrivanadate durch direktes Zusammenbringen der Komponenten (Parawolframat und Trivanadat) zu gewinnen, während eine der einfachsten Formel $2R_2O, 4WO_3, V_2O_5$ entsprechende Synthese aus den Körpern $R_2O, 4WO_3$ und R_2O, V_2O_5, der Auffassung als Doppelsalz von Metawolframat und normalem Vanadat entsprechend, nicht gelang.

A. Parawolframtrivanadate.

Zur Herstellung der Parawolframtrivanadate kocht man die Parawolframate des Natriums, Ammoniums und Kaliums mit Vanadinsäurehydrat, filtrirt nach erfolgter Sättigung von dem Ueberschuss desselben ab und lässt die Lösung über Schwefelsäure oder Phosphorsäure verdampfen. Es scheiden sich dann beim Natriumsalz orangerothe, durch Umkrystallisiren zu reinigende Krystalle aus, während eine tiefrothe, syrupöse Mutterlauge zurückbleibt.

Das Natriumparawolframtrivanadat hat die Zusammensetzung $5Na_2O, 12WO_3 + Na_2O, 3V_2O_5 + 42H_2O$. Es ist in Wasser leicht löslich und wird von Säuren unter Abscheidung von Wolframtrioxydhydrat zersetzt.

Das Kaliumsalz hat dieselbe Zusammensetzung und bildet ein mit 24 Mol. Wasser krystallisirendes Hydrat, während das Ammoniumsalz nur 6 Mol. Wasser besitzt. Die letzteren sind leichter löslich als die bei der Darstellung gleichzeitig entstehenden, später zu besprechenden, tiefroth gefärbten Metaverbindungen, krystallisiren also später wie diese aus den Reactionsprodukten zwischen Parawolframat und Vanadinsäure aus.

Bariumparawolframtrivanat wurde durch Umsetzen der durch Kochen des Natriumparawolframats mittelst Vanadinsäure erhaltenen Lösung mit Bariumchlorid in gelbrothen Krystallen von der Zusammensetzung $5BaO, 12WO_3 + BaO, 3V_2O_5 + 40H_2O$ erhalten. Es entsteht auch durch Kochen von Bariumparawolframat mit Vanadinsäure.

Das von Rosenheim beschriebene, wie das Bariumsalz zu erhaltende Silbersalz hat die Zusammensetzung $5Ag_2O, 12WO_3 + Ag_2O, 3V_2O_5 + 6H_2O$. Rothenbach (21) hat die bei der Umsetzung des parawolframtrivanadinsauren Natrons mit einer Reihe anderer Salze entstehenden Verbindungen gleichfalls untersucht. Er beschreibt die folgenden Körper:

$19(NH_4)_2O, 8V_2O_5, 36WO_3 + 33H_2O$, orangefarbene Krystalle aus Ammoniumnitrat und dem Natriumsalz erhalten, die von ihm als $3[5(NH_4)_2O, 12WO_3] + 4[(NH_4)_2O, 2V_2O_3] + 33H_2O$ betrachtet wurden.

$19BaO, 10V_2O_5, 36WO_3 + 94H_2O$, aus Bariumchlorid und dem Natriumsalz in orangefarbenen, schwer löslichen Krystallen erhalten.

$3[5Sr_2O, 12WO_3] + 2[2Sr_2O, 5V_2O_5] + 122H_2O$, orangefarbene, prismatische Krystalle, mittelst Strontiumchlorids erhalten.

$3[5CaO, 12WO_3] + 2(2CaO, 5V_2O_5) + 162H_2O$, in analoger Weise dargestellt, blättrige Krystallmassen.

$5Na_2O, 12WO_3 + MgO, Na_2O, 3V_2O_5 + 42H_2O$, orangegelbe, leicht lösliche, nadelförmige Verbindung, die aus äquivalenten Mengen Magnesiumsulfat und Natriumparawolframtrivanadat entsteht.

Aus letzterem und Aluminiumsulfat bildet sich beim Kochen ein Niederschlag, und aus der Lösung kein Salz dieser, sondern der Metareihe.

Die complicirte Zusammensetzung dieser Verbindungen lässt sich nicht in Einklang mit den bei der Untersuchung der übrigen hierher gehörenden Körper gemachten Erfahrungen bringen.

B. Metawolframtrivanadate.

Dieselben sind neben den Verbindungen der vorigen Reihe in der Lösung enthalten, welche bei der Einwirkung der Vanadinsäure auf Parawolframate entsteht.

Metawolframtrivanadinsaures Natrium, $3(Na_2O, 4WO_3) + Na_2O, 3V_2O_5 + 38H_2O$, wurde von ROTHENBACH aus der hierbei verbleibenden syrupösen Mutterlauge isolirt.

Das Kaliumsalz, $3(K_2O, 4WO_3) + K_2O, 3V_2O_5 + 30H_2O$, bildet sich nach FRIEDHEIM in analoger Weise.

Das ebenso entstehende Ammoniumsalz hat die entsprechende Zusammensetzung, während die analog zusammengesetzte Bariumverbindung durch doppelte Umsetzung eines der vorher genannten Salze entsteht.

Einer hierher gehörenden, wie oben angegeben entstehenden Aluminiumverbindung giebt ROTHENBACH die unwahrscheinliche Zusammensetzung:

$$3(9Na_2O, Al_2O_3 48WO_3)4(Al_2O_3, 9V_2O_5) + 504H_2O!$$

Sämmtliche Verbindungen dieser Reihe werden durch Mineralsäuren in der Kälte nicht gefällt, haben rubinrothe Farbe und krystallisiren in regulären oder quadratischen Octaëdern. —

C. Andere hierher gehörende Verbindungen.

Dieselben werden durch Einwirkung von Vanadinsäure auf normale Wolframate erhalten. So entsteht nach FRIEDHEIM aus Na_2WO_4 in kleinen, hellrothgelben Krystallen eine Verbindung $2Na_2O, 3WO_3, 2V_2O_5 + 20H_2O$, die als Doppelsalz von Natriumtriwolframat und Divanadat betrachtet werden kann und auf analogem Wege ein Kaliumsalz, dem vielleicht die Zusammensetzung $3(K_2O, 2WO_3) + K_2O, 3V_2O_5$ zu geben ist.

Besser charakterisirt ist das, prächtig feuerrothe Krystalle bildende Natriumdiwolframsesquivanadat, $5Na_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 + 38H_2O$, welches als $3(Na_2O, 2WO_3) + 2Na_2O, 3V_2O_5 + 38H_2O$ aufgefasst werden kann.

Dieser Körper entsteht immer dann, wenn Natriummetawolframat oder -parawolframat und normales Vanadat auf einander einwirken.

Am bequemsten erhält man denselben durch Eindampfen der gemischten Lösungen von 1 Mol. Natriumparawolframat und 14 Mol. Natriumvanadat. Es bildet rhomboëdrische Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats, die, aus der Mutterlauge erhalten, schichtenförmig angeordnet sind, beim Umkrystallisiren jedoch in einzelnen, gut ausgebildeten Individuen erhalten werden, die eine Grösse von über 1 Centim. erreichen können. Beide Formen sind identisch.

Durch Umsetzung der Lösung dieses Salzes mit Bariumchlorid erhält man ein unlösliches Gemenge von Bariumwolframat und -vanadat und eine gelbe Lösung, aus welcher parawolframtrivanadinsaures Barium auskrystallisirt. Auch mittelst Silbernitrats lässt sich neben einem Gemenge unlöslicher Silberwolframate und -vanadate so das parawolframtrivanadinsaure Silber erhalten, während Calciumchlorid eine schwer lösliche Verbindung, $2(2CaO, 3WO_3) + 2CaO, 3V_2O_5$, ergiebt.

Eine isomorphe Mischung des Kalium- und Natriumsalzes von der Zusammensetzung $4K_2O, Na_2O, 6WO, 3V_2O_5, 22H_2O$, entsteht bei der Umsetzung mit Kaliumchlorid, und bildet sich auch, wenn man Kaliumparawolframat mit Kaliumvanadat kocht und die resultirende Lösung, welche kein, dem diwolframsesquivanadinsauren Natrium entsprechendes Kaliumsalz giebt, mit Natriumchlorid umsetzt.

Das Verhalten des diwolframsesquivanadinsauren Natriums gegen Metallsalze ist ein Beweis dafür, dass man es in den Wolframvanadaten nicht mit Salzen

besonderer Säuren zu thun hat. Wäre dies der Fall, so müssten bei der Umsetzung diesem analog zusammengesetzte Verbindungen entstehen.

Weitere Untersuchungen FRIEDHEIM's (22) über sogen. complexe Verbindungen, welche sich von Säuren R_2O_5 und RO_3 ableiten, so über die Arsen- und Phosphormolybdate und -chromate, ferner über Arsen- und Phosphorsulfate haben ergeben, dass man in allen diesen Körpern nicht wie ursprünglich von ihm angenommen und oben, der Uebersichtlichkeit wegen, zunächst wiedergegeben, Doppelsalze, sondern Condensationsprodukte zu erblicken hat.

Bei den Wolframvanadaten kann man folgende drei Haupttypen unterscheiden:

$5R_2O, 6WO_3, 3V_2O_5 \quad 4R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5, \quad 6R_2O, 12WO_3, 3V_2O_5$

die betrachtet wurden als:

$$3(R_2O, 2WO_4) + 2R_2O, 3V_2O_5, \quad 3(R_2O, 4WO_3) + R_2O, 3V_2O_5$$

Diwolframsesquivanadat — Metawolframtrivanadat

$$5R_2O, 12WO_3 + R_2O, 3V_2O_5$$

Parawolframtrivanadat

aber aufgefasst werden müssen als:

$$OV{}^{OR}_{OH} \;>O\; V(OWO_2 \cdot OR)_3 \;>O\; OV{}^{OH}_{OR}$$

$$OV{}^{OR}_{OH} \;>O\; OV \cdot O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OR \;>O\; OV(OWO_2 \cdot OWO_2 \cdot OR)_2$$

$$OV{}^{OR}_{OH} \;>O\; V(OWO_2 \cdot OR)_3 \;>O\; OV{}^{OWO_2 \cdot OR}_{OWO_2 \cdot OWO_2 \cdot OR}.$$

Im Allgemeinen lassen sich für die besprochenen Körper die folgenden Sätze aussprechen.

Bei den sich von Säuren R_2O_5 und RO_3 ableitenden sogen. complexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden im Stande sind und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds.

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämmtlicher hierher gehörender Körper überhaupt kein Zweifel obwalten: Ob die »freie Säure« existirt oder nicht, ist für die Beurtheilung der Natur derselben ganz gleichgültig: Sie gehören sämmtlich in eine Kategorie.

Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochenen basischen Charakter, so ist unter Zuhilfenahme des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei ebenso wie bei der Salzbildung die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Antheils von dessen basischer Natur abhängig ist.

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt: so bilden sich Condensationsprodukte von Säure mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so grösser sein wird, je mannigfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.

Auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen Componenten zukommenden Reactionen bei den zusammengesetzten Körpern ist ganz selbstverständlich: durch den Zusammentritt verschiedenartiger Atomgruppen muss der ursprüngliche Charakter der Säure verdeckt werden. Das beste Beispiel

dafür bieten die interessanten, von A. ROSENHEIM beschriebenen Vanadinoxalate und die von PÉCHARD aufgefundenen und auch von A. ROSENHEIM untersuchten Molybdänsulfite, in denen Vanadinsäure und Oxalsäure bezw. Molybdänsäure und schweflige Säure, die sich sonst umsetzen, neben einander existiren, weil in ähnlicher Weise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff durch basische Reste ersetzt ist.

Um die Constitution dieser Verbindungen unter Benutzung unserer jetzigen Anschauungen über Strukturchemie und Valenz atomistisch zu erklären, bedarf es nur der Erweiterung bekannter Begriffe: Nicht nur dieselben Säurereste können, wie allseits angenommen, zu condensirten Säuren zusammentreten, sondern auch verschiedenartige besitzen diese Fähigkeit und der Säurewasserstoff ist nicht nur durch Metalle oder basische Reste, wie bekannt, ersetzbar, sondern auch durch Atomgruppen, die an sich als saure Reste bezeichnet werden müssen.

Dieselben Ansichten gelten zweifellos für die

VII. Borowolframate (23).

In den meisten der vorherbesprochenen Verbindungen ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid RO_2 oder R_2O_5 mit Wolframtrioxyd verbunden. Aus diesem Grunde müssen die bislang nur von KLEIN untersuchten Borowolframate, welche neben dem Wolframtrioxyd die äusserst schwach saure Borsäure enthalten, ein besonderes Interesse beanspruchen, welches noch durch den Umstand erhöht wird, dass sich wegen der nahen Beziehungen des Bortrioxyds zum Aluminiumoxyd die bisher noch kaum untersuchten Aluminiumwolframate vielleicht mit hierhergehörenden Verbindungen vergleichen lassen müssen. Schliessen lässt sich dies daraus, dass das dem Wolfram nahe verwandte Molybdän Verbindungen bildet, welche einigen der hier zu erwähnenden Körpern vollständig entsprechen. So wird von PARMENTIER ein Körper $H_3Al(MoO_4)_3$, $2KHMoO_4 + 5H_2O$, beschrieben, der in seiner empirisch ausgedrückten Zusammensetzung $2K_2O$, Al_2O_3, $10\,MoO_3$, dem Bariumborodeciwolframat, $2BaO$, B_2O_3, $10WO_3$, gleicht, und STRUVE und GENTELE erhielten Verbindungen von der Zusammensetzung $3R'_2O$, Al_2O_3, $12MoO_3 + xaq$ ($R' = K$, Na, NH_4), welche den Borduodeciwolframaten — abgesehen vom Gehalt an Basis, der bei letzteren geringer ist, — entsprechen.

Erschwert wird die Beurtheilung der hier in Betracht kommenden Verbindungen dadurch, dass die Bestimmung der Borsäure in ihnen meistentheils nicht direkt erfolgt ist, und dass manche Formeln vielleicht noch der Correctur bedürfen. Fraglos erscheint, dass auch diese Körper als Condensationsprodukte zu betrachten sind. So lassen sich die Verbindungen, die 9 oder 12 Atome W enthalten, leicht in Beziehungen zu der normalen Hydroxylverbindung $B(OH)_3$ oder zu condensirten Borsäuren bringen.

A. Verbindungen, die 17 Atome W auf 1 Atom B enthalten.

Eine hierhergehörende sogen. freie Säure konnte nicht isolirt werden, was nach den im vorigen Abschnitt gegebenen Auseinandersetzungen ja auch nicht erforderlich ist. Die basishaltigen Verbindungen dieser Reihe nennt KLEIN Borowolframate *(sels-borotungstiques)*. Ausgangspunkt für deren Darstellung bildet das

Natriumborowolframat, $2Na_2O, 4H_2O$, B_2O_3, $14WO_3 + 24H_2O$, welches in folgender Weise erhalten wird: 1 Thl. neutrales Natriumwolframat und $1\frac{1}{3}$ Thle. krystallisirte Borsäure werden in siedendem Wasser zusammen gelöst, worauf

sich nach dem Erkalten Natriumpolyborate abscheiden, während schliesslich eine syrupöse Mutterlauge, die nach dem Eindampfen in der Wärme schlecht zu reinigende Krystalle ergiebt, zurückbleibt und im Vacuum nicht zur Krystallisation zu bringen ist, sondern eine harzähnliche Masse liefert. Wird diese mit viel überschüssiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entsteht ein weisses Pulver, welches in Wasser gelöst, nach wiederholtem Eindampfen im Vacuum grosse, sechsseitige Pyramiden des Salzes ergiebt.

Das Bariumsalz $2BaO$, $B_2O_5 14WO_3 + 4H_2O$, entsteht als weisser, durch Umkrystallisiren zu reinigender Niederschlag aus dem Natriumsalz und Bariumchlorid.

Das mit 23 Mol. Wasser krystallisirende Kaliumsalz wird durch Umsetzung des Bariumsalzes mittelst Kaliumsulfates in feinen Nadeln, das Silbersalz, $3Ag_2O$, B_2O_3, $14WO_3 + 8H_2O$, als weisses, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver erhalten. Auch ein Natrium-Barium- und Natrium-Strontium-doppelsalz mit $RO:R_2O = 3·5:1·5$ und 34 bezw. 35 Mol. H_2O, ist durch Umsetzung mit nicht überschüssigen Erdalkalimetallchloriden erhalten.

B. Verbindungen, die auf 9 Atome W 2 Atome B enthalten.

Die zu dieser Reihe gehörende freie Säure bildet sich, wenn man das Natriumsalz der vorigen Reihe mit Mercuronitrat fällt, den ausgewaschenen Niederschlag vorsichtig mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die hierbei entstehende saure Lösung, welche vielleicht die freie Säure der vorigen Reihe enthält, erwärmt, wobei sich Wolframtrioxydhydrat abscheidet, während die hierher gehörende Säure in Lösung bleibt. Auch durch Säuren erleidet die Lösung die gleiche Zersetzung. Am besten stellt man die Säure aus dem Bariumsalz und Schwefelsäure her.

Die so erhaltene Borowolframsäure, $2H_2O$, B_2O_3, $9WO_3 + 22H_2O$, löst sich ungemein leicht in Wasser, Alkohol und Aether und hat in concentrirter, wässriger Lösung beinahe das Vol.-Gew. 3.

Das Natriumborowolframat, Na_2O, H_2O, B_2O_3, $9WO_3 + 22H_2O$, entsteht in kleinen Octaëdern durch wiederholtes Eindampfen des Natriumsalzes der vorigen Reihe mit starker Chlorwasserstoffsäure, Auskrystallisiren des Natriumchlorids und Verdampfen im Vacuum.

Ein basisches Salz, $2Na_2O$, B_2O_3, $9WO_3 + 11H_2O$, bildet orthorhombische, sehr leicht in Wasser lösliche Prismen, die aus dem Bariumsalz und Natriumsulfat dargestellt wurden.

Das Kaliumsalz, $2K_2O$, B_2O_3, $9WO_3 + 13H_2O$, krystallisirt in nadelförmigen Prismen, die wie das Natriumsalz oder aus Parawolframat und Borsäure erhalten werden.

$2(NH_4)_2O$, B_2O_3, $9WO_3 + 18H_2O$, bildet rasch verwitternde Octaëder, $2MgO$, B_2O_3, $9WO_3 + 22H_2O$, rhombische, sehr leicht lösliche Prismen.

Das Salz, $2BaO$, B_2O_3, $9WO_3 + 18H_2O$, wird dargestellt, indem man die syrupöse Lauge, welche bei der Einwirkung von Borsäure auf Natriumwolframat zurückbleibt, mit $\frac{1}{3}$ vom angewendeten Gewicht des Natriumwolframats an Bariumchlorid kocht, den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser löst, das ausgeschiedene Wolframtrioxydhydrat abfiltrirt, und das sich beim Eindampfen ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren reinigt. Es bildet grosse, in 4 Thln. Wasser lösliche Octaëder.

$2CaO$, $B_2O_3 9WO_3 + 15H_2O$, rhombische, sehr leicht lösliche Prismen.

$2MnO, B_2O_3, 9WO_3 + 17H_2O$, rosenrothe, an der Luft verwitternde Krystalle.

$2CdO, B_2O_3, 9WO_3 + 18H_2O$, orthorhombische, sehr leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen; 100 Thle. lösen sich in weniger als 8 Thln. Wasser von 19°.

Das Nickel- und Kobaltsalz krystallisirt gleichfalls mit 18 Mol. H_2O, das Kupfersalz mit 19 Mol. und das Zinksalz mit 2 Mol. H_2O.

Das Bleisalz bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallkrusten mit $11H_2O$, das mit 5 Mol. H_2O krystallisirende Thalliumsalz bildet wenig lösliche Blättchen, das Silbersalz mit $14H_2O$ ist ein gelblich weisses, krystallinisches Pulver, das Mercurosalz ist unlöslich.

Das Aluminiumsalz, $2Al_2O_3(B_2O_3, 9WO_3)_3 + 70H_2O$, ist eine krystallinische Masse, das besser krystallisirende analog zusammengesetzte Chromsalz enthält $65H_2O$, und das Uransalz, $(UrO_3)_3(B_2O_3, 9WO_3)_3 + 30H_2O$, Krusten, die schlecht ausgebildet sind.

C. Verbindungen, welche auf 1 Atome B 6 Atome W enthalten.

Kocht man das Borat, $H_4KB_5O_{10} + 2H_2O$, mit dem gleichen Gewicht an Wolframtrioxydhydrat, so erhält man das Kaliumborduodeciwolframat, $2K_2O, 2H_2O, B_2O_3, 12WO_3 + 10H_2O$, welches mit Bariumchlorid zunächst $K_2O, 3BaO, B_2O_3, 12WO_3 + 28H_2O$, sodann $4K_2O, B_2O_3 12WO_3 + 28H_2O$, ergiebt.

Die zu dieser Reihe gehörende freie Säure lässt sich nicht isoliren, da sie beim Verdunsten der aus dem Mercurosalz abgeschiedenen, wässrigen Lösung unter Abscheidung von Wolframtrioxydhydrat in die Säure der vorigen Reihe übergeht.

Aus Natriumparawolframat und Borsäure und Umsetzen des Reactionsproduktes mit Bariumchlorid wurde neben dem Natriumsalz der vorigen Reihe ein Produkt, $2Ba, B_2O_3, 10WO_3 + 16$ oder $20H_2O$, erhalten.

VIII. Verbindungen der Wolframsäure mit Oxalsäure.

Dass Oxalsäure und Weinsäure die Fällung der Wolframsäure durch Mineralsäuren verhindern, ist längst bekannt. ROSENHEIM untersuchte die bei der Einwirkung auf Oxalate entstehenden Verbindungen näher und stellte fest, dass auch hier »Condensationsprodukte« gebildet werden.

Eine freie Wolframoxalsäure war durch Kochen von Oxalsäure mit Wolframtrioxydhydrat, welches sich hierbei reichlich auflöst, nicht krystallisirt zu erhalten, dagegen bildet sich aus normalem Kaliumoxalat und Wolframsäure zuerst eine klare Lösung, später eine milchige Trübung, und allmählich setzt sich in der digerirten Flüssigkeit schleimiges, weisses Wolframsäurehydrat ab. Die klare, darüberstehende Lösung lässt beim Einengen, meist schon beim Erkalten, mikroskopische weisse Täfelchen anschiessen, die in Wasser ausserordentlich schwer löslich sind, sauer reagiren und beim Kochen mit starker Salzsäure sofort, beim Kochen mit Schwefelsäure erst nach langer Zeit oder nach Zerstörung der Oxalsäure einen Niederschlag von Wolframtrioxydhydrat geben.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $K_2O, WO_3, C_2O_3 + H_2O$, was im Verein mit der Entstehungsweise derselben dieselbe als Doppelsalz von Kaliumdiwolframat und Kaliumdioxalat, $KHWO_4KHC_2O_4$, erscheinen lässt. Eine solche Verbindung müsste die Reactionen der Componenten zeigen: es müsste Wolframsäure in der Kälte durch alle Mineralsäuren ausgefällt werden und auch die Eigenschaften des sauren Oxalats müssten hervortreten. Nun

wird sowohl Oxalsäure selbst als auch jedes saure Oxalat beim Kochen mit Vanadinsäurehydrat oder -anhydrid sofort zu Kohlensäure unter Bildung einer tiefblauen Lösung von Vanadyloxalat oxydirt werden. Neutrale Oxalate aber, d. h. diejenigen Körper, in denen die Wasserstoffatome beider Carboxylgruppen durch Metalle oder Radikale ersetzt sind, lösen beim Kochen Vanadinsäure mit tiefgelber Farbe auf unter Bildung von Oxalovanadaten, $3R_2O$, V_2O_5, $4C_2O_3$, $4H_2O$, und erst, wenn mit einem sehr grossen Ueberschuss an Vanadinsäure lange Zeit gekocht wird, tritt hier eine gelinde Reduction ein. Genau so verhält sich die hier in Betracht kommende Verbindung. Es ist mithin ausgeschlossen, dass sie saures Oxalat enthält, beide Wasserstoffatome der Oxalsäure müssen besetzt sein, und es handelt sich bei ihr um ein Condensationsprodukt des sauren Oxalates mit dem in freiem Zustande noch nicht bekannten Biwolframate von der Constitution:

$$\begin{matrix} COO-WO_2-OK \\ | \\ COO-K \end{matrix} + H_2O.$$

Wolframsäure entzieht somit dem neutralen Oxalate Basis unter Bildung von Biwolframat und saurem Oxalat, und beide Körper vereinigen sich sofort zu dem Wolframoxalat, welches das Salz einer condensirten Wolframsäure ist, wie dies auch die qualitativen Reactionen zeigen: nur durch starke Säuren wird der Körper unter Abscheidung von Wolframsäure sofort zersetzt — schwächere Säuren setzen zunächst die Wolframoxalsäure in Freiheit — und erst nach Zerstörung der Oxalsäure wird Wolframsäure ausgefällt. In analoger Weise konnte eine ganz entsprechend zusammengesetzte Natrium- und Ammoniumverbindung erhalten werden.

Molybdänsäure reagirt auf neutrale Oxalate in derselben Weise, wie Wolframsäure, und bildet Verbindungen von dem Typus

$$\begin{matrix} COO-MO_2-OR \\ | \\ COOR \end{matrix} + xH_2O.$$

Von sauren Oxalaten wird sie zum Unterschied von der Wolframsäure ohne Weiteres aufgelöst zu Körpern von der Constitution $\begin{matrix} COOR \\ | \\ COO-MO_2OH \end{matrix}$. Ferner sind Verbindungen $\begin{matrix} COO-MO_2OR \\ | \\ COO-MO_2OR \end{matrix}$ von ROSENHEIM dargestellt worden.

Verbindungen von Wolframtrioxyd und Wolframdioxyd und Basen (Wolframbroncen).*)

Durch Reduction von Natriumdiwolframat im Wasserstoffstrom erhielt WÖHLER (1) einen goldgelben Körper, dem er die Zusammensetzung Na_2O, $2WO_2$ beilegte, während MALAGUTI (2) die Verbindung als $Na_2WO_4 + W_2O_5$ ($= Na_2W_3O_9$) ansprach. SCHEIBLER (3) erhielt dann durch Elektrolyse von geschmolzenem, saurem Natriumwolframat eine blaue, nach ihm $Na_2WO_4 + W_2O_5$ zusammengesetzte Bronce.

*) 1) WÖHLER, POGG. Ann. 2, pag. 350. 2) MALAGUTI, Ann. chim. et phys. [2] 60, pag. 271. 3) SCHEIBLER. Journ. prakt. Chem. 83, pag. 321. 4) WRIGHT, Ann. 79, pag. 221. 5) PHILIPP u. SCHWEBEL, Ber. 12, pag. 2234; PHILIPP, Ber. 15, pag. 499. 6) LAURENT, Ann. chim. et phys. [2] 67, 219, 7) ZETTNOW, POGG. Ann. 130, pag. 262 8) v. KNORRE, Journ. prakt. Chem. [2] 27, pag. 63.

WRIGHT (4) suchte auf WÖHLER's Veranlassung neue Methoden zur Darstellung des interessanten Körpers auf und fand, dass derselbe mit grosser Leichtigkeit durch allmähliches Hineinwerfen von metallischem Zinn in geschmolzenes, saures Natriumwolframat erhalten werden könne.

In neuerer Zeit hat PHILIPP (5) die Natriumwolframbroncen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Nach ihm hat man die folgenden Reihen zu unterscheiden.

Nach der von WRIGHT angegebenen Methode werden vier Arten von Broncen erhalten:

Gelbe Bronce, $Na_5W_6O_{18}$, und rothgelbe Bronce, $Na_4W_5O_{15}$, entstehen durch Behandeln eines geschmolzenen Gemenges von 2 Mol. Natriumwolframat, Na_2WO_4, und 1 Mol. WO_3, mit Stanniol, welches in kleinen Antheilen zugesetzt wird und ein- bis zweistündiges, ruhiges Schmelzen. Das erhaltene, oft ausgezeichnet krystallisirte Produkt wird durch aufeinanderfolgendes Auskochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt. Das feine Pulver dieser Broncen ist hellbraun gefärbt und giebt in Wasser aufgerührt eine das Licht mit schön blauer Farbe durchlassende Flüssigkeit.

Die rothe Bronce entsteht, wenn Gemische, die auf 2 Mol. Na_2O 5 bis 6 Mol. WO_3 enthalten, in gleicher Weise mit Zinn behandelt werden. Sie hat die Zusammensetzung $Na_2W_3O_9$, bildet ein schön rothes Pulver und giebt mit Wasser aufgerührt eine das Licht mit grüner Farbe durchlassende Flüssigkeit

Blaue Bronce entsteht aus noch saureren Gemischen und hat die Zusammensetzung $Na_2W_5O_{15}$, und ist mit der von SCHEIBLER dargestellten identisch.

Das Volumgewicht aller mittelst Zinn hergestellten Broncen liegt bei 16° bis 18° zwischen 7·2 und 7·3.

Durch Reduction mit Wasserstoff (nach der WÖHLER'schen Methode) lassen sich dieselben Verbindungen in besserer Ausbeute, aber in weniger schönen Krystallen erhalten. Alle entstehen aus sauren Wolframaten, indem auf 2 At. Na 1 At. Sauerstoff fortgeht.

Schmilzt man rothe oder blaue Bronce mit Natriumwolframat, so wird saures Natriumwolframat und gelbe Bronce und umgekehrt durch Schmelzen von gelber oder rother Bronce mit Natriumparawolframat blaue Bronce gebildet.

Die Constitution der Broncen würde sich vielleicht durch die Annahme erklären lassen, dass sie neutrale oder saure Wolframate sind, in denen Wolframdioxyd als Basis fungirt. Die einfachste derartige Verbindung würde der Körper $NaO\cdot WO_2 - O - WO - O - WO_2\cdot ONa = Na_2O,\ 2WO_3,\ WO_2$, d. h. die oben beschriebene rothe Bronce sein.

Kaliumbroncen.

LAURENT (6) hat durch Reduction von saurem Kaliumwolframat im Wasserstoffstrom eine, als $K_2W_3O_9$ betrachtete Bronce gewonnen. ZETTNOW (7) und SCHEIBLER stellten durch Elektrolyse Kaliumbroncen her. Nach v. KNORRE (8) existirt nur eine Kaliumbronce $K_2W_4O_{12}$ (vielleicht $KO - WO_2\cdot O - WO - O - WO_2 - O - WO_2 - OK$). Dieselbe bildet prismatische, röthlich-violette Krystalle, giebt ein blaues Pulver, und in Wasser aufgerührt, eine Flüssigkeit, die bei auffallendem Licht blau, bei durchfallendem grünlich ist. Das Vol.-Gew. ist im Mittel 7·09.

Am bequemsten erhält man die Verbindung durch Reduction eines Gemisches von $1K_2O$ und 3 bis 4 WO_3 mit Wasserstoff oder Leuchtgas. Wendet man

Zinn an, so benutzt man das Gemisch $K_2O + 2WO_3$, welches letzteres auch bei der Elektrolyse den Körper an der Kathode abscheidet.

Kaliumnatriumwolframbroncen, $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$ und $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$, werden mit prachtvoll dunkelrother Farbe durch Reduction eines äquimolekularen Gemenges von Kalium- und Natriumparawolframat erhalten.

Eine Lithiumwolframbronce konnte v. KNORRE durch kurze Einwirkung von Zinn auf Lithiumparawolframat von schwarz-blauer Farbe erhalten.

Chloride des Wolframs.*)

Das Wolfram bildet die Chloride, WCl_6, WCl_5, WCl_4, WCl_2 und Oxychloride WO_2Cl_2 und $WOCl_4$, von denen die letzteren den Hydraten $WO_2(OH)_2$ und $WO(OH)_4$ entsprechen.

Das Wolframhexachlorid, WCl_6, wird am besten durch Erhitzen von Wolfram in absolut luftfreiem und trocknem Chlor und Entfernen gleichzeitig entstehender niederer Chloride durch wiederholtes Umsublimiren im Chlorstrom dargestellt [BERZELIUS (1), ROSCOE (2)].

Nach SCHIFF (3) und TECLU (4) entsteht es auch durch Erhitzen von Wolframtrioxyd mit Phosphorpentachlorid neben den beiden Oxychloriden.

Es bildet undurchsichtige, violette Krystalle, welche nach ROSCOE bei 275° schmelzen und bei 270° erstarren. Bei 350° siedet die Verbindung unzersetzt, bei 440° ist sie schon zum Theil in Pentachlorid und Chlor zerfallen. Geringe Beimengungen von Oxychlorid erniedrigen den Siedepunkt.

Durch Wasser wird es in Wolframtrioxyd und Salzsäure, an der Luft erhitzt in Wolframoxytetrachlorid zersetzt, welches letztere sich auch beim Behandeln mit Trioxyd nach der Gleichung $WO_3 + 2WCl_6 = 3WOCl_4$ bildet.

Das Wolframpentachlorid, Cl_5W, bildet sich beim Erhitzen des Hexachlorides in Wasserstoff bei nicht zu hoher Temperatur. Es ist dunkelgrau oder schwarz und krystallinisch, schmilzt bei 248° (ROSCOE), siedet bei 275·6° und bildet grüngelbe Dämpfe, die bei 350° das normale Gasvolumgewicht zeigen.

Da es sehr hygroskopisch ist, bildet es an feuchter Luft sowie mit Wasser blaues Oxyd, W_2O_5, das sich zum Theil mit olivengrüner Farbe löst. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom giebt es Wolframoxytetrachlorid.

Wolframtetrachlorid, WCl_4, wird nach BLOMSTRAND (5) direkt aus Wolfram und Chlor, nach ROSCOE als Rückstand bei der Darstellung des Pentachlorids und wiederholtes Umsublimiren in Wasserstoff oder Kohlensäure erhalten.

Es ist graubraun, unschmelzbar und nicht flüchtig, giebt beim starken Erhitzen im Wasserstoffstrom Metall und mit Wasser eine grünbraune Flüssigkeit unter Abscheidung von Wolframdioxyd.

---

*) 1) BERZELIUS, POGG. Ann. 4, pag. 147. 2) ROSCOE, Ann. 162, pag. 349. 3) SCHIFF, Ann. 197, pag. 185; Zeitschr. anorg. Chem. 7, pag. 91. 4) TECLU, Ann. 187, pag. 255. 5) BLOMSTRAND, Journ. pr. Chem. 82, pag. 408. 6) ROSE, POGG. Ann. 40, pag. 395. 7) MARIGNAC, Ann. chim. et phys. (3) 69, pag, 63. 8) v. BORCK, Journ. pr. Chem. 54, pag. 254. 9) RICHE, Ann. chim. et phys. (3) 50, pag. 26. 10) v. USLAR, Ann. 94, pag. 256. 11) CORLEIS, Ann. 232, pag. 264. 12) WÖHLER, Ann. 73, pag. 198. 13) RIDEAL, Journ. of the chem. soc. 1889, pag. 41. 14) SMITH u. SHINN, Zeitschr. anorg. Chem. 4, pag. 381. 15) DERENBACH, Legirungen des Wolframs mit Eisen, Würzburg 1892.

Das Wolframdichlorid, WCl_2, erhielt ROSCOE durch Wasserstoff aus dem Wolframtetrachlorid bei geeigneter Temperatur. Es ist grau und entwickelt mit Wasser Wasserstoff unter Bildung von braunem Oxyd.

Wolframdioxydichlorid, WO_2Cl_2, wird dargestellt, indem man Wolframdioxyd oder ein Gemenge von Trioxyd mit Kohle im Chlorstrom oder ein Gemenge von Wolframtrioxyd und Calciumchlorid im Kohlensäurestrom erhitzt.

Es bildet gelbe Blätter oder Schuppen, welche schon vor dem Schmelzen flüchtig sind. Nach WÖHLER ist es überhaupt unschmelzbar, von Anderen wird der Schmp. bei 260 bis 266° angegeben. Es bildet gelbe Dämpfe, wird vom Wasser wie das Hexachlorid, doch viel schwerer zersetzt und wurde zuerst von H. ROSE (6) als solches erkannt.

Das Wolframmonoxytetrachlorid, $WOCl_4$, entsteht aus Wolframsäure, Kohle und Chlor in gelinder Hitze, besser durch Erhitzen des Hexachlorids mit Wolframtrioxyd oder Oxalsäure, auch durch plötzliches Erhitzen des vorigen Chlorids im Wasserstoffstrom auf über 140° oder aus dem Trioxyd und Phosphorpentachlorid und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff (SCHIFF) wird es erhalten.

Es bildet rothe, glänzende, nadelförmige Krystalle, die bei 210° schmelzen (SCHIFF, ROSCOE), bei 227·5° sieden und dann auch das normale Gasvolumgewicht besitzen.

An der Luft und mit Wasser giebt es Dioxyd und Chlorwasserstoffsäure.

Beide Oxychloride lassen sich durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von einander trennen.

Wolframbromide.

Von Bromverbindungen des Wolframs sind WBr_5, WBr_2, WO_2Br_2, $WOBr_4$ bekannt.

Das Wolframpentabromid, WBr_2, entsteht nach ROSCOE am besten durch Einwirkung eines trocknen Gemenges von Bromdampf und Kohlensäure auf das Metall. Es bildet glänzende, dem Jod ähnliche, bei 276° schmelzende Krystalle, die bei 333° sieden, aber dabei in Brom und niedere Bromide zerfallen. An trockner Luft bildet es WO_2Br_2, mit Wasser blaues Oxyd und Bromwasserstoff.

Das Wolframdibromid, WBr_2, kann durch Erhitzen des Pentabromids im Wasserstoffstrom bei der Temperatur des schmelzenden Chlorzinks erhalten werden, wobei es als blauschwarzer, sammetartiger Körper zurückbleibt, während andere Produkte überdestilliren.

Das Wolframdioxydibromid, WO_2Br_2, entsteht aus dem Dioxyd und Brom und bildet in der Hitze schwarze Prismen, die beim Erkalten hellroth sind und ein gelbes Pulver ergeben. Es ist unschmelzbar, verflüchtigt sich unter Bildung hellrother Dämpfe bei Rothgluth und ist gegen kaltes Wasser beständig.

Wolframmonoxytetrabromid, $WOBr_2$, findet sich in dem Destillat, welches bei der Darstellung der vorigen Verbindung erhalten wird, und entsteht auch, wenn dieselbe plötzlich erhitzt wird. Es bildet braunschwarze, bei 277° schmelzende, bei 327° siedende, glänzende Nadeln, die durch Wasser äusserst leicht zersetzt werden. —

Wolframdijodid, WJ_2, entsteht in metallisch glänzenden Schuppen aus Jod und Wolfram oder dem Dioxyd bei Rothgluth. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und gegen Wasser beständig.

Wolframfluorid ist nicht bekannt. Aus der beim Behandeln des Trioxydhydrats mit Fluorwasserstoffsäure entstehenden gelben Lösung scheidet sich unverändeıtes Trioxydhydrat wieder aus (BERZELIUS). Dagegen sind ausgezeichnet krystallisirende

Fluoroxywolframverbindungen

dargestellt. Dieselben bilden sich, wie MARIGNAC (7) entdeckt hat, durch Auflösen von Wolframaten in Fluorwasserstoffsäure, wobei saure Wolframate Wolframtrioxydhydrat abscheiden.

Natriumwolframoxyfluorid, $2NaFl, WO_2Fl_2$, entsteht durch Auflösen von normalem Natriumwolframat in Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung. An der Luft geschmolzen bildet es normales Wolframat.

Kaliumwolframoxyfluorid, von entsprechender Zusammensetzung, aber mit 1 Mol. H_2O, bildet sich in analoger Weise, während eine Verbindung KFl, WO_2Fl_2, H_2O aus Parawolframat und überschüssiger Fluorwasserstoftsäure entsteht.

Von Ammoniumverbindungen sind solche mit 1 und 2 Mol. Ammoniumfluorid bekannt, auch ein Doppelsalz $4(NH_4)Fl, WO_2Fl_2 + (NH_4)_2O, WO_4$, ferner ein Zink- und Kupfersalz, $R''Fl_2, WO_2Fl_2$, sind dargestellt worden.

Wolframsulfide.

Wolframdisulfid, WS_2, wird durch starkes Erhitzen von Wolfram mit Schwefel oder Wolframtrioxyd mit 6 Thln. Mercurisulfid, [BERZELIUS, v. BORCK (8)] auch aus Wolframtrioxyd und Schwefel erhalten. Auch bildet es sich [RICHE (9)] aus Kaliumdiwolframat und Schwefel oder nach v. USLAR (10) aus dem Trisulfid und Kaliumcyanid und gleichfalls durch Glühen von Ammoniumsulfowolframat, $(NH_4)_2WS_4$, im Kohlensäurestrom [CORLEIS (11)].

Es stellt ein schwarzgraues Pulver, welches von Wasserdampf nicht zersetzt und durch Wasserstoff nur schwer reducirbar ist, dar.

Das Wolframtrisulfid, WS_3, wird durch Fällen der Sulfosalze durch Säuren erhalten. Es ist braungefärbt, löst sich in Sulfobasen zu Sulfosalzen und ist auch in colloider Form erhalten worden.

Ein Oxysulfid entsteht nach BERZELIUS durch Fällen der gemischten Lösung von Sulfowolframat und Wolframat.

Sulfowolframate (CORLEIS).

Löst man 10 Grm. Wolframtrioxydhydrat in 100 Cbcm. Ammoniak und 20 Cbcm. Wasser, behandelt das Gemenge 4 bis 5 Stunden mit Schwefelwasserstoff und lässt mehrere Stunden im verschlossenen Gefässe stehen, so bilden sich orangegelbe, rhombische Krystalle des Ammoniumsulfowolframats, $(NH_4)_2WS_4$, welches beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom Disulfid bildet, und bei Luftabschluss mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt Trisulfid fallen lässt.

Das Kaliumsulfowolframat, K_2WS_4, entsteht in rhombischen Krystallen durch Behandeln des Ammoniumsalzes mit concentrirtem Kaliumsulfhydrat auf Zusatz von Alkohol.

Das Natriumsalz entsteht, allerdings nicht ganz rein, in analoger Weise. — Behandelt man die Auflösung von 10 Grm. Wolframtrioxydhydrat in 40 Cbcm. Ammoniak vom Vol.-Gew. 0·9 und 10 Cbcm. Wasser mit Schwefelwasserstoff,

so erhält man gelbe, trikline Krystalle eines Ammoniumdioxysulfowolframats, $(NH_2)_2WO_2S_2$.

Das Kaliumdioxysulfowolframat, $K_2WOS_3 + H_2O$, erhält man durch andauernde Behandlung einer Lösung von Kaliumwolframat in der gleichen Gewichtsmenge Wasser mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen im Vacuum oder Ausfällen mit Alkohol in gelben Krystallen.

Kaliummonosulfowolframat, $K_2WO_3S + H_2O$, entsteht in analoger Weise aus einer Lösung von 10 Grm. Kaliumwolframat in 5 Cbcm. Wasser in warzenförmigen Krystallbüscheln. Die beiden letzten Salze sind an der Luft zerfliesslich.

Aeltere Angaben von BERZELIUS sind durch CORLEIS grösstentheils widerlegt.

Wolfram und Stickstoff.

Durch Glühen von Wolframtrioxyd in Ammoniak erhielt WÖHLER (12) ein schwarzes Pulver, $W_7N_8H_4O_4$, welches beim Erhitzen Ammoniak entwickelt, beim Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird und an der Luft erhitzt Wolframtrioxyd bildet.

RIDEAL erhielt auf gleichem Wege eine Verbindung mit etwas geringerem Wolframgehalt.

Durch Erhitzen von Wolframmonoxytetrachlorid in Ammoniak entsteht ein schwarzer Körper, der W_2N_3 zu sein scheint, aus dem Hexachlorid und Ammoniak sind schwarze Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung erhalten worden. Aus WO_2Cl_2 und Ammoniak erhielten SMITH und SHINN (14) schwarzes $W_4H_4O_4H_2$.

Wolfram und Phosphor.

Durch Glühen des Trioxyds mit Phosphorsäure im Kohletiegel erhält man eine graue, blasige Masse mit sechsseitigen Prismen von W_4P_2.

Eine Verbindung W_3P_4 entsteht durch Erhitzen von Wolfram im Phosphordampf als dunkelgraues Pulver (WÖHLER und WRIGHT).

Wolfram und Eisen.

Wolfram lässt sich mit Eisen in jedem Verhältniss legiren. Bei einem Gehalt von über 80 % Wolfram tritt keine Schmelzung der Legirungen mehr ein. Auch durch direktes Erhitzen von Eisen mit Wolframtrioxyd und Kohle lässt sich der sogen. Wolframstahl herstellen. Dabei wirkt nach DERENBACH (15) im wesentlichen der Silicium- und Mangangehalt des Eisens und erst in zweiter Linie der Kohlenstoff reducirend.

Analytisches Verhalten

Die Lösungen der Wolframate der Alkalimetalle werden durch Säuren unter Abscheidung des Trioxydhydrats zersetzt, aber nur dann vollständig, wenn, ähnlich wie bei den Silicaten, mit der Säure zur Trockniss gedampft wird.

Metallsalze fällen die Wolframate. Schwefelwasserstoff fällt nicht. Alkalisulfide geben nach Zusatz von Säuren Wolframsulfid. Reductionsmittel wie Stannochlorid geben blaue Lösung von intermediären Wolframoxyden oder Niederschläge derselben.

Metawolframate sind, um durch Säuren fällbar zu werden, vorher mit Alkalioxydhydrat zu behandeln.

Zur quantitativen Bestimmung des Wolframs fällt man dasselbe als Trioxydhydrat durch Eindampfen der alkalischen Lösungen mit Säuren aus und führt dieses durch Glühen in das Anhydrid über. Auch kann man in gleicher Weise das Mercurosalz in Trioxyd verwandeln.

Die Trennung des Wolframs von den Alkalien erfolgt durch Säuren oder Mercuronitrat. Von den Metalloxyden lässt es sich durch Schmelzen mit Alkalimetallcarbonaten scheiden. Von Phosphorsäure und Arsensäure wird es durch Fällen der ersteren in stark ammoniakalischer Lösung mittelst Magnesiamischung, von Vanadinsäure durch Lösen der Mercurosalze in concentrirter, rauchender Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Wasser, wobei Vanadylchlorid in Lösung bleibt, getrennt. Kieselsäure und Wolframsäure werden durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat und Auslaugen mit Wasser, wobei Kieselsäure zurückbleibt, geschieden.

CARL FRIEDHEIM.

X

Xylole.*) Die drei Dimethylbenzole: o-, m-, p-Xylol,

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3\ 1}{<CH_3\ 2}, \quad C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3\ 1}{<CH_3\ 3}, \quad C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<CH_3\ 1}{<CH_3\ 4},$$

finden sich im Steinkohlentheer und können synthetisch nach den für die Darstellung homologer Benzolkohlenwasserstoffe geltenden Methoden gewonnen werden.

Geschichte: MANSFIELD fand im Jahre 1848, dass die Steinkohlennaphta ausser Benzol auch die Homologen desselben: Toluol, $C_{14}H_8$, Cumol, $C_{18}H_{12}$, Cymol, $C_{20}H_{14}$ (C = 6) enthält, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen (1). Es gelang ihm nicht, das Xylol zu isoliren, doch vermuthete er, dass zwischen Toluol und Cumol noch ein Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{10}$ (C = 6), einzuschalten sei, dessen Siedepunkt zwischen denen dieser Verbindungen liegen müsse, und welcher wahrscheinlich auch im Theeröl vorhanden sei (2). — Kurze Zeit später bezeichnete CAHOURS (3, 4) mit Xylol (Xylène) einen aus

*) 1) MANSFIELD, Quart. Journ. Chem. Soc. 1, pag. 244. 2) MANSFIELD, Ann. 69, pag. 162. 3) CAHOURS, Ann. 74, pag. 168. 4) CAHOURS, Ann. 76, pag. 286. 5) VÖLKEL, Ann. 86, pag. 331. 6) CHURCH, Phil. Mag. (4) 9, pag. 256. 7) WARREN DE LA RUE und H. MÜLLER, Journ. f. pr. Chem. 70, pag. 300. 8) BUSSENIUS und EISENSTUCK, Ann. 113, pag. 151. 9) Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 161. 10) BEILSTEIN, Ann. 133, pag. 32. 11) FITTIG, Ann. 133, pag. 222. 12) FITTIG, Ann. 133, pag. 47. 13) FITTIG, Ann. 136, pag. 303. 14) YSSEL DE SCHEPPER und BEILSTEIN, Ann. 137, pag. 301. 15) FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, Ann. 147, pag. 15. 16) FITTIG und VELGUTH, Ann. 148, pag. 1. 17) FITTIG, Ann. 153, pag. 265. 18) HÜBNER und JANNASCH, Ann. 170, pag. 117. 19) REYMANN, Jahresber. f. Chem. 1876, pag. 391. 20) JACOBSEN, Ber. 1877, pag. 1010. 21) LEVINSTEIN, Ber. 1884, pag. 444. 22) REUTER, Ber. 1884, pag. 2028. 23) CRAFTS, Compt. rend. 114 (1892), pag. 1110; Ber. 1892 Ref., pag 515. 24) FRIEDEL und CRAFTS, Compt. rend. 101, pag. 1218. 25) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 2624. 26) TAWILDAROW, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 418. 27) BRÜCKNER, Ber. 1876, pag. 405. 28) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 196. 29) VICTOR MEYER, Ber. 1870, pag. 753. 30) KRÜGER, Ber. 1885, pag. 1755. 31) CLAUS und KAUTZ, Ber. 1885, pag. 1367. 32) CLAUS und GRONEWEG, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 252. 33) RAYMAN, Bulletin de la soc. chim. 26, pag. 534. 34) KOCH, Ber. 1890, pag. 2321. 35) HESSERT, Ber. 1879, pag. 646. 36) COLSON, Ann. de chim. et de phys. (6) 6, pag. 86.

rohem Holzgeist abgeschiedenen Kohlenwasserstoff, C_8H_{10} (C = 12), welchen VÖLKEL (5) dann auch im Holztheeröl, und CHURCH (6) im Steinkohlentheer fand. Diese Kohlenwasserstoffe waren wahrscheinlich ein Gemenge von Toluol und Xylol. — Einen reinen Körper von der Formel C_8H_{10} erhielten wohl zuerst WARREN DE LA RUE und H. MÜLLER (7) aus dem Erdöl von Burmah (Rangoon-Theer) — allerdings war er in so geringer Menge vorhanden, dass es nicht möglich war, denselben näher zu untersuchen, sondern nur, ihn durch eine Trinitroverbindung zu charakterisiren. Bald darauf untersuchten BUSSENIUS und EISENSTUCK (8) das Steinöl von SEHNDE bei Hannover und konnten darin — ebenfalls durch die Trinitroverbindung — eine Verbindung C_8H_{10} nachweisen, welche sie Petrol nannten. MÜLLER zeigte (9), dass der bei 140° siedende Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers Xylol ist, und dass mit diesem die im Erdöl gefundenen Verbindungen identisch sind. — Ein aus dem Steinkohlentheer abgeschiedenes Xylol wurde zuerst von BEILSTEIN (10) näher untersucht und durch Oxydation mit Chromsäure in die zweibasische Terephtalsäure $C_8H_6O_4$ übergeführt. — Synthetische Versuche zur Darstellung des Xylols gingen von FITTIG aus. Er wies nach, dass Aethylbenzol mit Xylol nicht identisch ist (11). Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf (p)-Bromtoluol erhielt er Methylbenzyl oder Methyltoluol, welches mit Xylol die auffallendste Aehnlichkeit zeigte (12). Beide Verbindungen lieferten bei der Oxydation zunächst die der Benzoësäure homologe Toluylsäure und schliesslich Terephtalsäure. Trotzdem erwiesen sich beide Kohlenwasserstoffe als nicht identisch, da die Substitutionsprodukte — namentlich die Nitroverbindungen — verschieden waren (13, 14, 15). — Einen dritten Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung, welchen sie Isoxylol nannten, stellten FITTIG und VELGUTH (16) aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, dar, indem sie dies oxydirten und aus der so erhaltenen Mesitylensäure $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot COOH$ durch Destillation mit Kalk die Carboxylgruppe abspalteten. Wenn auch die Substitutionsprodukte dieser Verbindung mit denen des Steinkohlentheer-Xylols vollkommen übereinstimmten, so konnten Isoxylol und Xylol nicht identisch sein, da ersteres oxydirt nicht Terephtalsäure, sondern die dieser Säure isomere Isophtalsäure ergab (16). Eine Erklärung dieser auffallenden Thatsachen gab FITTIG. Er zeigte, dass das von BEILSTEIN untersuchte Xylol ein Gemisch von Methyltoluol (Paraxylol) und

---

37) COLSON und GAUTIER, Ann. de chim. et de phys. (6) 11, pag. 19. 38) COLSON, Jahresber. f. Chem. 1887, pag. 752. 39) HJELT, Ber. 1885, pag. 2879. 40) COLSON und GAUTIER, Bull. de la soc. chim. 46, pag. 2. 41) COLSON und GAUTIER, Bull. de la soc. chim. 45, pag. 10. 42) COLSON und GAUTIER, Bull. de la soc. chim. 45, pag. 507. 43) JACOBSEN, Ber. 1885, pag. 1760. 44) VOLLRATH, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 489. 45) GUNDELACH, Bull. de la soc. chim. 26, pag. 43. 46) CLAUS und BURSTERT, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 552. 47) KOCH, Ber. 1890, pag. 2318. 48) HOLLEMANN, Ann. 144, pag. 268. 49) KLUGE, Ber. 1885, pag. 2098. 50) LAUTH und GRIMAUX, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 381. 51) GRIMAUX, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 394. 52) GRIMAUX, Ann. 155, pag. 342. 53) GRIMAUX, Bull. de la soc. chim. 16, pag. 193. 54) GRIMAUX, Jahresb. f. Chem. 1876, pag. 490. 55) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 2372. 56) SCHRAMM, Ber. 1885, pag. 1272. 57) RADZISZEWSKI und WISPEK, Ber. 1882, pag. 1743. 58) RADZISZEWSKI und WISPEK, Ber. 1885, pag. 1279. 59) BAEYER und PERKIN, Ber. 1884, pag. 122. 60) PERKIN, Journ. of the chem. soc. 53, pag. 5. 61) HAUSHOFER, Jahresber. f. Chem. 1884, pag. 581. 62) SCHOLTZ, Ber. 1891, pag. 2402. 63) BLÜMLEIN, Ber 1884, pag. 2485. 64) JACOBSEN und DEIKE, Ber. 1887, pag. 903. 65) FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, Ann. 147, pag. 15. 66) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 186. 67) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 215. 68) POPPE, Ber. 1890, pag. 109. 69) KELBE und STEIN, Ber. 1886, pag. 2137. 70) JACOBSEN, Ber. 1888, pag. 2821. 71) FITTIG

Isoxylol (Metaxylol) war, und dass bei der Untersuchung desselben nur die schwer löslichen Substitutionsprodukte des Metaxylols und die leicht entstehenden Oxydationsprodukte des Paraxylols rein erhalten waren (17). —

Das dritte theoretisch vorauszusehende Dimethylbenzol -- Orthoxylol — wurde von HÜBNER und JANNASCH (18) sowie REYMANN (19) aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium synthetisch dargestellt und von JACOBSEN im Steinkohlentheer entdeckt (20).

Theerxylol.

Der bei 136—141° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls enthält neben Paraffinen hauptsächlich Orthoxylol, Metaxylol und Paraxylol. Das Mengenverhältniss, in dem die 3 Isomeren vorhanden sind, ist kein constantes, jedoch bildet die Metaverbindung das Hauptprodukt (17).

Quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

1. Um die Mengen der 3 Isomeren quantitativ zu bestimmen, werden nach LEVINSTEIN (21) 100 Cbcm. des zu untersuchenden Rohxylols in einem Kolben mit 40 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4), welche mit 60 Cbcm. Wasser verdünnt ist, eine halbe bis eine Stunde (bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen) unter Umschütteln gekocht. Ortho- und Paraxylol werden in die entsprechenden Toluylsäuren übergeführt. Die Säure wird durch einen Scheidetrichter abgelassen, der nicht angegriffene Antheil mit Natronlauge gewaschen und mit Dampf destillirt. Das Destillat (Metaxylol + Fettkohlenwasserstoffe) wird gemessen und dann mit 1½ Volumen concentrirter Schwefelsäure ½ Stunde durchgeschüttelt, wobei das Metaxylol in eine Sulfosäure verwandelt wird, welche in Lösung geht. Die Menge der ungelöst bleibenden Fettkohlenwasserstoffe wird bestimmt. So sind Metaxylol und Fettkohlenwasserstoffe ermittelt. — Zur Bestimmung des p-Xylols werden 100 Cbcm. Rohxylol mit 120 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang gut durchgeschüttelt, wobei Ortho- und Metaxylol als Sulfosäuren in Lösung gebracht werden. Nach Entfernung der Schwefelsäure wird das Gemisch von Paraxylol und Fettkohlenwasserstoffen gemessen, dann mit einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, welche 20 % Anhydrid enthält, behandelt. Paraxylol wird gelöst, während die Fettkohlenwasserstoffe zurückbleiben. Die Differenz ergiebt Paraxylol. — Es sind so Metaxylol, Paraxylol und Fettkohlenwasserstoffe bestimmt. Wird die Summe dieser von den angewandten 100 Cbcm. Rohxylol abgezogen, so erhält man den Procentgehalt an Orthoxylol.

---

und BIEBER, Ann. 156, pag. 236. 72) CLAUS und RUNSCHKE, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 125. 73) JACOBSEN, Ber. 1885, pag. 358. 74) JANNASCH, Ber. 1877, pag. 1354. 75) LÖW, Ber. 1885, pag. 2072. 76) LÖW, Ann. 231, pag. 361. 77) HÖNIG, Monatsh. f. Chem. 9 (1888), pag. 1150. 78) WILLGERODT und WOLFIEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 39, pag. 402. 79) FITTIG und JANNASCH, Ann. 151, pag. 283. 80) JANNASCH, Ann. 171, pag. 82. 81) JANNASCH, Ber. 1884, pag. 2709. 82) JACOBSEN, Ber. 1885, pag. 356. 83) LESER, Ber. 1884, pag. 1826. 84) HAMMERICH, Ber. 1890, pag. 1634. 85) BAUCH, Ber. 1890, pag. 3117. 86) TÖHL und BAUCH, Ber. 1893, pag. 1105. 87) GRIMAUX, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 395. 88) PFLUG, Ann. 255, pag. 176. 89) NÖLTING und FOREL, Ber. 1885, pag. 2668. 90) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 159. 91) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 162. 92) DROSEBACH, Ber. 1886, pag. 2518 Anm. 93) CLAUS und BERKEFELD, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 582. 94) TÖHL, Ber. 1885, pag. 2561. 95) GREVINGK, Ber. 1884, pag. 2422. 96) TAWILDAROW, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 418. 97) HARMSEN, Ber. 1880, pag. 1558. 98) WROBLEWSKY, Ann. 207, pag. 94. 99) TÖHL, Ber. 1885, pag. 359. 100) HEILMANN, Ber. 1890, pag. 3164. 101) FITTIG und VELGUTH, Ann. 148, pag. 1. 102) LUHMANN, Ann. 144, pag. 274. 103) TILDEN, Journ. of the chem. Soc. 45, pag. 416. 104) AHRENS, Ann. 271, pag. 15. 105) CLAUS und RUNSCHKE, Journ f. pr. Chem. (2) 42, pag. 110. 106) LELLMANN und JUST, Ber. 1891, pag. 2099. 107) JANNASCH, Ann. 176, pag. 55. 108) GLINZER und FITTIG, Ann. 136, pag. 303.

LEVINSTEIN fand nach dieser Methode in verschiedenen Sorten von englischem und schottischem Rohxylol:

Paraxylol	3—10 %
Metaxylol	70—87 %
Orthoxylol	2—15 %
Paraffine	3—10 %

In den von JACOBSEN (20) untersuchten Theerxylolen waren ungefähr 20—25 % Paraxylol und 10—15 % Orthoxylol.

Gegen die Genauigkeit des LEVINSTEIN'schen Verfahrens macht REUTER (22) geltend, dass Salpetersäure von der angewandten Concentration ebenfalls Metaxylol angreift, wenn auch bedeutend langsamer, als die beiden anderen Xylole. Ebenso wirkt auf Paraxylol schon gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure; schliesslich wird die Widerstandsfähigkeit der Xylole gegen Schwefelsäure durch einen Gehalt an Paraffinen erheblich erhöht.

2. Wird ein Gemisch der 3 Xylole mit Brom, welches ein Procent Jod enthält, zusammengebracht, so entstehen Tetrabromxylole, $C_6Br_4(CH_3)_2$. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 160—170° gehen diese glatt in Tetrabromphtalsäuren, $C_6Br_4(CO_2H)_2$ über, die sich leicht trennen lassen (24).

3. Neuerdings ist von CRAFTS (23) eine Methode zur Bestimmung und Trennung der Xylole vorgeschlagen, welche auf der verschiedenen Zersetzbarkeit ihrer Sulfonsäuren bei bestimmten Temperaturen beruht:

10—20 Grm. Rohxylol werden mit $2\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer geschlossenen Röhre aus böhmischem Glase, nachdem die Länge der Xylolschicht bestimmt ist, unter kräftigem Umschütteln 1 Stunde auf 120° erhitzt. (Die Xylole lösen sich, auch das Paraxylol, allerdings bedeutend schwieriger als die anderen.) Man fügt 3—4 Theile einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser hinzu, wartet eine Stunde und bestimmt die Menge der in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffe (Paraffine). Man vermeidet es, die Röhre ganz erkalten zu lassen, um die Abscheidung von Krystallen zu verhindern. Alsdann wird die saure Schicht im Scheidetrichter von den Paraffinen getrennt und wieder im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 122° erhitzt, wobei sich 97 % des vorhandenen Metaxylols als Oelschicht abscheiden, welche man misst. Die Bestimmung wird controlirt durch Wägen des Metaxylols, nachdem es durch Destillation im Dampfstrom von Verunreinigungen befreit ist (Verminderung des Gewichtes ca. 0·2 Grm.). Die Sulfosäuren des Ortho- und Paraxylols und des Aethylbenzols zersetzen sich bei 122° kaum. Man scheidet diese 3 Kohlenwasserstoffe aus der Lösung durch 20stündiges Erwärmen auf 175° ab, löst sie in 3 Theilen concentrirter Schwefel-

---

109) NÖLTING und GEISSMANN, Ber. 1886, pag. 144. 110) GRIMAUX, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 598. 111) LELLMANN, Ann. 228, pag. 250. 112) JANNASCH und STÜNKEL, Ber. 1881, pag. 1146. 113) BARNER, Ber. 1882, pag. 2302. 114) JANNASCH, Ber. 1882, pag. 2304. 115) JACOBSEN, Ber. 1878, pag. 17. 116) PFANNENSTILL, Journ. f. pr. Chem. (2) 46, pag. 152. 117) CLAUS und BAYER, Ann. 274, pag. 304. 118) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 2372. 119) JACOBSEN, Ann. 184, pag. 179. 120) WEINBERG, Ber. 1878, pag. 1062. 121) WISCHIN, Ber. 1890, pag. 3113. 122) GUNDELACH, Bull. de la soc. chim. 28, pag. 343. 123) VOGT, Bull. de la soc. chim. 12, pag. 221. 124) JACOBSEN und WEINBERG, Ber. 1878, pag. 1534. 125) SARTIG, Ann. 230, pag. 333. 126) NÖLTING und KOHN, Ber. 1886, pag. 137. 127) CLAUS und SCHMIDT, Ber. 1886, pag. 1418. 128) LIMPRICHT und VAN RIESEN, Ber. 1885, pag. 2191. 129) LIMPRICHT und GRONOW, Ber. 1885, pag. 2192. 130) ILES und REMSEN, Ber. 1878, pag. 229. 131) HOLMES, Ber. 1891, pag. 663 Ref. 132) ADOR und RILLIET, Ber. 1878, pag. 1627. 133) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 2624. 134) JACOBSEN, Ber. 1885, pag. 342, Anm. 135) ADOR und RILLIET, Ber. 1879, pag. 329. 136) JANNASCH, Ber. 1877, pag. 1354. 137) FITTIG und BIEBER, Ann. 156, pag. 238. 138) PICCARD, Ber. 1879, pag. 580. 139) SCHIFF, Ann. 223, pag. 66. 140) PINETTE, Ann. 243, pag. 50. 141) NEUBECK, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, pag. 660. 142) ALTSCHUL, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, pag. 590. 143) LANDOLT und JAHN, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, pag. 300. 144) SCHÖNROCK, Zeitschr.

säure und fügt nach dem Erkalten 1 Volumen concentrirter Salzsäure hinzu. Die Paraxylolsulfosäure scheidet sich in kleinen Blättchen aus. Dieselben werden auf einem Asbestfilter abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, bis Chlorbariumlösung keinen Niederschlag mehr erzeugt, und an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Krystalle haben die Zusammensetzung $(C_8H_9 \cdot SO_3H)_2 + 3H_2O$; sie enthalten 49·77 % Paraxylol. Die Verbindung ist in concentrirter Salzsäure so gut wie unlöslich, dagegen etwas löslich in Sulfonsäuren. Aus diesem Grunde wird der Gehalt an Paraxylol etwas zu niedrig gefunden, indem ein Theil zusammen mit dem Orthoxylol bestimmt wird. (Die weitere Trennung des Ortho- und Paraxylols lässt sich durch Oxydation ihrer Tetrabromide erzielen; siehe 2). Zur Trennung von Orthoxylol (nebst Paraxylol) und Aethylbenzol wird das Gemisch mit dem 20 fachen Gewicht Brom unter Zusatz von Jod in der Kälte behandelt. Die Xylole liefern Tetrabomide, welche in Petroläther fast unlöslich sind, während Aethylbenzol ein weniger bromirtes Produkt ergiebt, das in Petroläther sehr leicht löslich ist.

Die Zusammensetzung eines bei 138—140° siedenden Rohxylols aus der Pariser Gasanstalt war hiernach:

Paraffine	0·8 %
Metaxylol	55—56 %
Paraxylol	21·5 %
Orthoxylol. . . .	9 %
Aethylbenzol . . .	11·2 %

Trennung der Xylole.

1. Die drei Xylole lassen sich durch fractionirte Destillation nicht trennen. Nach JACOBSEN (20, 25) schüttelt man das möglichst gereinigte, bei ca. 140° siedende Theerxylol wiederholt mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure; Ortho- und Metaxylol gehen als Sulfosäuren in Lösung, während Paraxylol nicht angegriffen wird. Die durch Wasser verdünnte Lösung wird mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und nach Entfernung des schwefelsauren Kalks mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt. Das Filtrat wird eingedampft, worauf sich beim Erkalten zunächst das Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure ausscheidet, welches durch 2—3 maliges Umkrystallisiren rein erhalten wird. Das Natriumsalz der Metaxylolsulfosäure findet sich in den Mutterlaugen. Die Kohlenwasserstoffe selbst werden durch Erhitzen der Salze dieser Sulfosäuren mit concentrirter Salzsäure regenerirt. — Der bei der Behandlung mit Schwefelsäure unlöslich bleibende Theil des Rohxylols wird unter mässigem Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Während Paraffine zurückbleiben

f. physik. Chem. 11, pag. 785. 145) CLAUS und PIESZCEK, Ber. 1886, pag. 3083. 146) JACOBSEN, Ber. 1886, pag. 2518, Anm. 147) BORNEMANN, Ber. 1884, pag. 1462. 148) DOROSCHENKO, Ber. 1885, pag. 662 Ref. 149) SCHIFF, Ann. 220, pag. 92. 150) CLAUS und BURSTERT, Ber. 1886, pag. 3084, Anm. 151) ANSCHÜTZ, Ann. 235, pag. 182. 152) HEISE und TÖHL, Ann. 270, pag. 168. 153) BRÜHL, Ann. 235, pag. 12. 154) PAWLEWSKI, Ber. 1885, pag. 1915. 155) JANNASCH, Ann. 171, pag. 80. 156) ÉTARD, Ann. de chim. et de phys. (5) 22, pag. 244. 157) PICCARD, Ber. 1878, pag. 2122. 158) PICCARD, Ber. 1879, pag. 577. 159) PICCARD, Ber. 1886, pag. 1404. 160) WALLACH, Ann. 258, pag. 326. 161) BAEYER, Ber. 1892, pag. 2122. 162) WREDEN, Ann. 163, pag. 336. 163) RUPE und MAULL, Ber. 1893, pag. 1200. 164) WREDEN, Ann. 187, pag. 168. 165) BALLO, Ann. 197, pag. 321. 166) WALLACH, Ber. 1892, pag. 920. 167) MOITESSIER, Jahresb. f. Chem. 1866, pag. 410. 168) BAEYER, Ann. 155, pag. 272. 169) RENARD, Ann. de chim. et de phys. (6) 1, pag. 236. 170) BEILSTEIN und KURBATOW, Ber. 1880, pag. 1820. 171) RENARD, Ann. de chim. et de phys. (6) 1, pag. 229. 172) WREDEN, Ann. 187, pag. 153. 173) ASCHAN, Ber. 1891, pag. 2718. 174) LOSSEN und ZANDER, Ann. 225, pag. 110. 175) MARKOWNIKOW und SPADY, Ber. 1887, pag. 1850. 176) PUTOCHIN, Journ. d. russ. chem. Ges. 16 (2), pag. 295. 177) SCHIFF, Ber. 1880, pag. 1407. 178) MOODY und NICHOLSON, Journ. of the chem. soc. 57, pag. 976. 179) TÖHL, Ber. 1885, pag. 2561. 180) NÖLTING und FOREL, Ber. 1885, pag. 2668.

geht das Paraxylol als Paraxylolsulfosäure in Lösung, welche in verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Durch Zersetzung mit Salzsäure wird das Paraxylol abgesprengt.

2. Handelt es sich nur darum, reines Metaxylol zu isoliren, so kocht man das Gemenge der Isomeren längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 vermischt mit 2—3 Vol. Wasser), wodurch Metaxylol kaum angegriffen wird, während die Isomeren in die entsprechenden Toluylsäuren $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ oder deren Nitroprodukte verwandelt werden. Sobald sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, wird mit Wasser verdünnt, im Dampfstrom destillirt, das übergegangene Oel mit Alkalien und Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt (26, 27).

Darstellung der Xylole.

1. Bei der Methylirung von Toluol mit Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht ein Gemenge der drei Xylole. Gewöhnlich erhält man viel m-Xylol, weniger p-Xylol und Spuren von o-Xylol, doch kann auch letzteres — scheinbar unter denselben Versuchsbedingungen — als Hauptprodukt auftreten.

Durch das mit einem Fünftel seines Gewichtes Aluminiumchlorid versetzte und auf 75—85° erhitzte Toluol wird ein durch Schwefelsäure getrockneter Strom Methylchlorid geleitet. Zweckmässig lässt man die austretenden Gase eine Quecksilberschicht von 5—6 Cm. Höhe durchstreichen, damit die Einwirkung des Chlormethyls unter einem geringen Druck erfolgt.

Gleichzeitig entstehen: Mesitylen, Pseudocumol, Durol, Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol (132, 133, 134, 135).

2. Sie bilden sich ferner bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Bromtoluol und Jodmethyl.

o-Xylol aus o-Bromtoluol und Jodmethyl (18).

o-Bromtoluol wird mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnt und mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge $J \cdot CH_3$ sowie der dreifachen theoretischen Menge Natrium versetzt. Die Umsetzung verläuft bei Kühlung mit Wasser ruhig. — Ausbeute 52 Grm. o-Xylol aus 300 Grm. o-Bromtoluol.

m-Xylol lässt sich nicht aus m-Bromtoluol Na und $J \cdot CH_3$ gewinnen; aus letzterem und m-Jodtoluol erhält man geringe Mengen (28).

Aus p-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium in ätherischer Lösung entsteht unter heftiger Reaction (Kühlung mit Eiswasser) p-Xylol (108).

---

181) NÖLTING und PICK, Ber. 1888, pag. 3150. 182) NÖLTING und STÖCKLIN, Ber. 1891, pag. 567. 183) MENTON, Ann. 263, pag. 316. 184) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 160. 185) LIMPACH, Ber. 1888, pag. 643. 186) MÜLLER, Ber. 1887, pag. 1039. 187) STRASSMANN, Ber. 1888, pag. 576. 188) BAMBERGER und MÜLLER, Ber. 1888, pag. 1888. 189) KRÖBER, Ber. 1890, pag. 1026. 190) MICHAELIS und LINOW, Ber. 1893, pag. 2165. 191) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 177. 192) GREVINGK, Ber. 1884, pag. 2422. 193) CLAUS und RUNSCHKE, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 119. 194) DEUMELANDT, Ann. 144, pag. 273. 195) TAWILDAROW, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 418. 196) HOFMANN, Ber. 1876, pag. 1292. 197) STÄDEL und HÖLZ, Ber. 1885, pag. 2919. 198) LEEDS, Jahresber. f. Chem. 1882, pag. 504. 199) LACHOWICZ und BANDROWSKI, Monatshefte f. Chem. 1888, pag. 513. 200) GENZ, Ber. 1870, pag. 225. 201) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 215. 202) WROBLEWSKY, Ann. 207, pag. 91. 203) TÖHL, Ber. 1885, pag. 359. 204) FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, Ann. 147, pag. 18. 205) NÖLTING und COLLIN, Ber. 1884, pag. 265. 206) BAUR und STÄDEL, Ber. 1883, pag. 32. 207) JABLIN, Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 6, pag. 21. 208) JABLIN, Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 7, pag. 52. 209) NEWMAN, Ber. 1891, pag. 2197. 210) GASIOROWSKI und MERZ, Ber. 1885, pag. 1011. 211) GUDEMAN, Ber. 1888, pag. 2549. 212) WALLACH, Ann. 258, pag. 330. 213) JACOBSON und NEY, Ber. 1889, pag. 907. 214) AHRENS, Ann. 271, pag. 15. 215) CONRAD und LIMPACH, Ber. 1888, pag. 526. 216) WERNER, Journ. of. the chem. soc. 59,

Wie p-Bromtoluol reagirt p-Dibrombenzol (Ausbeute bis 50%) (29, 136).

3. Xylole entstehen durch Destillation der Dimethylbenzoësäuren mit Kalk:

o-Xylol aus Paraxylylsäure $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{CO_2H}$ (137);

m-Xylol aus Xylylsäure $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{CO_2H}$ (71);

oder der isomeren Mesitylensäure $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{CO_2H}$ (101).

p-Xylol aus Isoxylylsäure $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{3}{CO_2H}$ (Ber. 1881, pag. 2111).

o-Xylol, C_8H_{10}, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3}$. Wurde zuerst rein durch Destillation von Paraxylylsäure mit Kalk erhalten (137). Findet sich im Steinkohlentheer, cf. pag. 284. — Darstellung: Aus o-Bromtoluol, Na und $J \cdot CH_3$; aus Toluol, CH_3Cl, und Aluminiumchlorid cf. pag. 287.

Reines o-Xylol entsteht aus Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid (138). — Es ist eine Flüssigkeit, welche unter 756·2 Millim. bei 141·1° (139), 141·9° (140) siedet, im Kältegemisch erstarrt und dann bei — 28 bis — 28·5° (36) schmilzt. Spec. Gew. bei 141° = 0·7559. Capillaritätsconstante beim Siedepunkt $a^2 = 4·437$ (139). Spec. Gew. bei 0° = 0·8932 (140). Siedepunkte und spec. Gewichte unter vermindertem Druck (141). Kritische Temperatur 358·3°. Kritischer Druck 36·9 (142). Dielektricitätsconstante, specifisches Gewicht und Brechungsvermögen (143). Elektromagnetische Drehung (144). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt o-Xylol beim Erhitzen zu Orthotoluylsäure, während Chromsäurelösung es vollständig verbrennt. Heisse Kaliumpermanganatlösung verwandelt es in Phtalsäure (145). Durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 entsteht o-Toluylsäurealdehyd, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot COH$ (147). Liefert mit kalter Salpeterschwefelsäure ein flüssiges Nitroderivat (Unterschied von m- und p-Xylol, welche feste Nitrosubstitutionsprodukte geben) (146).

Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 100° entstehen m-Xylol, Spuren von p-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol (152).

m-Xylol, C_8H_{10}, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3}$, erhält man rein durch Erhitzen von Xylylsäure oder Mesitylensäure mit Kalk (71, 101). Darstellung: Aus m-Jodtoluol, Na und $J \cdot CH_3$; durch Einwirkung von CH_3Cl auf Toluol bei Gegenwart von

---

pag. 405. 217) HECTOR, Ber. 1890, pag. 368. 218) DIXON, Journ. of the chem. soc. 59, pag. 558. 219) MARCKWALD, NEUMARK und STELZNER, Ber. 1891, pag. 3278. 220) MAUTHNER und SUIDA, Monatshefte f. Chem. 1888, pag. 744. 221) EHRLICH, Ber. 1883, pag. 205. 223) MARCKWALD und KOMOLL, Ber. 1892, pag. 2366. 224) LEEDS, Ber. 1883, pag. 287. 225) NÖLTING, Ber. 1891, pag. 563. Anm. 226) GATTERMANN und CANTZLER, Ber. 1892, pag. 1089. 227) BRÖMME, Ber. 1888, pag. 2700. 228) HEILMANN, Ber. 1890, pag. 3165. 229) PIEPER, Ann. 151, pag. 129. 230) JANNASCH, Ann. 142, pag. 303. 231) SCHAUMANN, Ber. 1878, pag. 1537. 232) NÖLTING, WITT und FOREL, Ber. 1885, pag. 2664. 233) MICHAEL, Ber. 1893, pag. 39. 234) JANNASCH, Ann. 176, pag. 55. 235) NÖLTING und KOHN, Ber. 1886, pag. 137. 236) PFLUG, Ann. 255, pag. 168. 237) KOSTANECKI, Ber. 1886, pag. 2318. 238) NÖLTING und GEISSMANN, Ber. 1886, pag. 144. 239) ABENIUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 40, pag. 425. 240) KLUGE, Ber. 1885, pag. 2098. 241) PATERNO und SPICA, Ber. 1875, pag. 441. 242) BAMBERGER und LODTER, Ber. 1887, pag. 1710. 243) CAHOURS, Compt. rend. 30, pag. 319; Ann. 76, pag. 286. 244) CHURCH, Phil. Mag. (4) 9, pag. 453; Jahresber. 1855, pag. 635. 245) DEUMELANDT, Zeitschr. f. Chem. (1866) N. F. 2, pag. 21. 246) HOFMANN und MARTIUS, Ber. 1869, pag. 411. 247) D. R. P. No. 34854, Kl. 22, vom 5. Mai 1885. 248) LIMPACH, Ber. 1887, pag. 871. 249) D. R. P. No. 39947, Kl. 22, vom 19. September 1886. 250) CLAUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 46, pag. 33. 251) JACOBSEN, Ber. 1877, pag. 1011. 252) JACOBSEN,

$AlCl_3$ cf. pag. 287. Findet sich im Steinkohlentheer; Trennung von den Isomeren cf. pag. 286. Kommt in verschiedenen Steinölen vor (pag. 283) und wurde auch im Kaukasischen aufgefunden (148). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —54 bis —53° (36). Siedet bei 138·9°; spec. Gew. = 0·8812 bei 0° (140). Siedep. 139·2° bei 759·2 Millim.; spec. Gew. = 0·8715 bei 12·3°/4° = 0·7572, bei 139·2°/4° (149). Siedepunkte und specifisches Gewicht bei vermindertem Druck (141). Kritische Temperatur = 345·6°; kritischer Druck = 35·8 (142). Spec. Gew. = 0.8655 bei 20°/4°; Brechungsvermögen (153). Capillaritätsconstante beim Siedep. a^2 = 4·437 (139), Brechungsvermögen (143). Elektromagnetische Drehung (144). — Von verdünnter Salpetersäure wird m-Xylol schwierig angegriffen; kocht man mehrere Stunden mit Salpetersäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. 1·4 und 3 Vol. Wasser), so entsteht Metatoluylsäure (22). Chromsäure liefert Isophtalsäure. Durch Kaliumpermanganat erhält man Metatoluylsäure und Isophtalsäure (150). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entsteht das bei 176° schmelzende Trinitroderivat, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zur Erkennung von m-Xylol dienen kann. Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid: Benzol, Toluol, p-Xylol, Durol, Isodurol (?), Mesitylen und Pseudocumol (151, 152).

Xylidendichlorochromsäure, $C_8H_{10}\cdot 2CrO_2Cl_2$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CrCl_2\cdot OH)_2$. Entsteht aus m-Xylol und CrO_2Cl_2 in Schwefelkohlenstofflösung. Brauner Niederschlag, welcher mit Wasser m-Toluylsäurealdehyd giebt. Beim Erhitzen auf 200—210° bildet sich unter Abspaltung von Salzsäure die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CrO_2Cl)_2$ (156).

p-Xylol, C_8H_{10}, $C_6H_4\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{4}{CH_3}$. Darstellung: Aus Parabromtoluol oder p-Dibrombenzol, Na und $J\cdot CH_3$ cf. pag. 287. Findet sich im galizischen Erdöl (154) und im Steinkohlentheer; Reindarstellung aus letzterem cf. pag. 286. Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Prismen, welche bei + 15° schmelzen (155). Siedet bei 138°; spec. Gew. bei 0° = 0·8801 (140). Siedepunkte und specifische Gewichte unter vermindertem Druck (141). Kritische Temperatur = 344·4°; kritischer Druck = 35·0 (142). Dielektricitätsconstante, specifisches Gewicht und Brechungsvermögen (143). Capillaritätsconstante beim Siedep. a^2 = 4·430 (139). Elektromagnetische Drehung (144). — Verdünnte Salpetersäure oxydirt

---

Ber. 1878, pag. 22. 253) JACOBSEN und LEDDERBOGE, Ber. 1883, pag. 193. 254) NÖLTING und KOHN, Ber. 1886, pag. 137. 255) SARTIG, Ann. 230, pag. 333. 256) TRAUBE, Ber. 1890, pag. 1653. 257) GABRIEL und PINKUS, Ber. 1893, pag. 2210. 258) LESER, Ber. 1884, pag. 1825. 259) LUHMANN, Ann. 144, pag. 274. 260) WITT, Ber. 1888, pag. 2419. 261) HOLLEMANN, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 555. 262) BUSSENIUS und EISENSTUCK, Ann. 113, pag. 159. 263) FITTIG und VELGUTH, Ann. 148, pag. 6. 264) NÖLTING und FOREL, Ber. 1885, pag. 2681. 265) JACOBSEN, Ber. 1888, pag. 2826. 266) HOBRECKER, Ber. 1872, pag. 922. 267) HÜBNER, Ann. 208, pag. 318. 268) BRÜCKNER, Ann. 205, pag. 125. 269) HÜBNER und FRICKE, Ann. 210, pag. 332. 270) LELLMANN, Ann. 228, pag. 251. 271) NIETZKI, Ber. 1880, pag. 470. 272) SUTKOWSKI, Ber. 1887, pag. 979. 273) MARCKWALD, Ber. 1890, pag. 1020. 274) RAYMANN, Bull. de la soc. chim. 27, pag. 498. 275) COLSON, Ann. de chim. et de phys. (6) 6, pag. 115. 276) RADZISZEWSKI und WISPEK, Ber. 1882, pag. 1743. 277) VOLLRATH, Ann. 144, pag. 261. 278) CANNIZZARO, Ann. 124, pag. 255. 279) HESSERT, Ber. 1879, pag. 646. 280) BAEYER und PERKIN, Ber. 1884, pag. 122. 281) COLSON, Ann. de chim. et de phys. (6) 6, pag. 106. 282) HJELT, Ber. 1886, pag. 1538. 283) GRIMAUX, Ann. 155, pag. 338. 284) GRÄBE, Ann. 238, pag. 331. 285) ROSCOE und SCHORLEMMER, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie, 2 Thl., pag. 717. 286) LÖW, Ann. 231, pag. 373. 287) GRIMAUX, Bull. de la soc. chim. 16, pag. 193.

zu Paratoluylsäure; Chromsäure und Kaliumpermanganat zu Terephtalsäure, CrO_2Cl_2 liefert p-Toluylsäurealdehyd (147). Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid entsteht hauptsächlich m-Xylol, daneben wenig Benzol, Mesitylen und Pseudocumol (152).

Additionsprodukte.

Dihydroxylole, C_8H_{12}.

1. Dihydro-o-Xylol, Cantharen, $C_6H_6\cdot(CH_3)_2$ (1·2). Entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Cantharsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, mit überschüssigem Kalk (157). — Durch Einwirkung von HJ auf Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, bildet sich $C_{10}H_{12}J_2O_3$, welches beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Cantharen übergeht (158). — Flüssigkeit, welche bei 134° siedet, nach Campher und Terpentin riecht, an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und verharzt und von verdünnter Salpetersäure zu Orthotoluylsäure und Phtalsäure oxydirt wird (159).

2. Dihydro-m-Xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$ (1·3). Bildet sich neben Polydihydroxylol, wenn 6 Cbcm. der Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_3H_7$ (aus Cineolsäureanhydrid) mit 15 Grm. Chlorzink erhitzt werden. — Flüssigkeit, vom Geruch des Xylols, welche bei 132—134° siedet. Spec. Gew. bei 20° = 0·8275. Brechungsexponent n_D = 1·4675. Addirt Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. Concentrirte Salpetersäure liefert Nitro-m-Xylol; Salpeterschwefelsäure erzeugt ein Gemenge von Dinitro- und Trinitro-m-Xylol (160).

Polydihydroxylol, $C_{16}H_{24}$. S. oben. Bei 280—285° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·832 bei 20° (160).

3. Dihydro-p-Xylol, $C_6H_6\cdot(CH_3)_2$ (1·4). Aus Dimethylchinitdibromid: $C_8H_{14}Br_2$, beim Erwärmen mit Chinolin. — Siedet unter 720 Millim. Druck bei 133—134° und riecht terpentinartig. Giebt mit Bromwasserstoffsäure ein krystallisirtes Additionsprodukt; auch Brom wird aufgenommen (161).

Tetrahydroxylole, C_8H_{14}.

1. Tetrahydro-m-Xylol, $C_6H_8\cdot(CH_3)_2$ (1·3). Entsteht aus Oxycamphersäureanhydrid (Camphansäure), $C_{10}H_{14}O_4$, bei der trocknen Destillation des Kalksalzes, bei Einwirkung von Wasser bei 180°, sowie mit Jodwasserstoffsäure bei 150° (162, 163); aus Camphersäure oder camphersaurem Ammoniak bei der Destillation mit Chlorzink (165). Soll sich bilden bei 12stündigem Erhitzen von je 8 Grm. Camphersäure mit 12 Cbcm. destillirter Jodwasserstoffsäure auf 200° (164). Vergl. dagegen (163, 166). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruch, welche bei 119° (164), 118—122° (163) siedet. Spec. Gew. = 0·814 bei 0°, = 0·794 bei 19° (164). Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurden Isophtalsäure, Terephtalsäure, Isotoluylsäure und Essigsäure erhalten. Salpeterschwefelsäure giebt beim Erwärmen Trinitro-m-Xylol (164).

Isomer damit ist ein beim Erhitzen von camphersaurem Kupfer auf 200° entstehender Kohlenwasserstoff (167), der bei 104—107° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·8 hat (164).

Durch Erwärmen von Steinkohlentheerxylol mit Jodphosphonium auf 350° erhielt BAEYER ein bei 122—125° siedendes Kohlenwasserstoffgemenge der Zusammensetzung C_8H_{14}, in welchem sich wohl Tetrahydro-m-Xylol befand. Durch Oxydation entstanden Isophtalsäure und Terephtalsäure (168).

2. Tetrahydroxylol, $C_6H_8(CH_3)_2$. Findet sich in der Harzessenz. — Siedet bei 129—132°. Spec. Gew. bei 20° = 0·8158. — Absorbirt Sauerstoff.

Beim Zusammenbringen mit Brom in ätherischer Lösung entsteht ein Dibromid, $C_8H_{14}Br_2$. Lässt man dagegen den Kohlenwasserstoff langsam in Brom eintropfen, so bildet sich ein bei 246° schmelzendes Tribromtetrahydroxylol, $C_8H_{11}Br_3$. Salpetersäure liefert Bernsteinsäure und Oxalsäure (169).

Hexahydroxylole C_8H_{16}.

1. Hexahydro-m-Xylol, Octonaphten, $C_6H_{10}\cdot\underset{1\cdot3}{(CH_3)_2}$. Kommt im Erdöl von Baku (170, 175) und in der Harzessenz (171) vor. Entsteht aus m-Xylol oder Camphersäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoftsäure (172, 166); aus Heptanaphtencarbonsäure und Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rothem Phosphor (173). — Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch, welche bei 116—120° siedet; spec. Gew. = 0·781 bei 0°; = 0·765 bei 20°/0° (172). Siedep. 117·5—118·5°; spec. Gew. = 0·7665 bei 19·3°; = 0·7814 bei 0° (174); Siedep. 117—118° unter 742 Millim. Druck; spec. Gew. = 0·7706 bei 0°, = 0·7580 bei 17°. Brechungsquotient n_D = 1·4186 bei 17°; molekulares Brechungsvermögen 37·32 (173); Siedep. 115—118°; spec. Gew. = 0·764 bei 22°; Brechungsexponent bei 22° n_D = 1·419 (166).

Brom und Kaliumpermanganatlösung üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung aus. Durch Salpeterschwefelsäure entsteht wenig Trinitro-m-Xylol (166).

2. Isooktonaphten, C_8H_{16}. Findet sich im kaukasischen Petroleum. Flüssigkeit, welche bei 122·3° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0·77665; = 0·7637 bei 17·5°/0° (176).

3. Hexahydro-p-Xylol, $C_6H_{10}\underset{1\cdot4}{(CH_3)_2}$. Entsteht beim Erhitzen von Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, mit Chlorzink auf 150—160° und ist eine bei 137·6° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche mit Salpeterschwefelsäure Trinitroparaxylol liefert. Spec. Gew. = 0·7956 bei 4° (177).

Halogensubstitutionsprodukte.

Fluorderivate.

Fluor-m-Xylol, C_8H_9Fl, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{Fl}$. Das aus m-Xylidin erhaltene Diazopiperidid wird durch starke Flusssäure zersetzt. — Leicht bewegliche, bei 143° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch (Töhl., Ber. 1892, pag. 1525).

Chlorderivate.

Derivate des o(1·2)-Xylols.

Monochlorxylole, C_8H_9Cl:

1. (v-)3-Chlorxylol, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{3}{Cl}$. Entsteht neben dem isomeren, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{4}{Cl}$, beim Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes, mit 5 % Jod versetztes o-Xylol. Trennung: Das bei 190—192° siedende Gemisch liefert beim Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren, welche sich durch die Löslichkeit ihrer Bariumsalze unterscheiden; das selbst in der Hitze sehr schwer lösliche leitet sich vom 3-Chlorxylol ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren werden die Bariumsalze in die Natriumsalze verwandelt, welche durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° zerlegt und in die beiden Chlor-o-Xylole übergeführt werden können (30, 117). Vergl. (31, 32.)

Flüssigkeit, welche bei 189·5 (corr.) siedet und bei —20° noch nicht erstarrt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Chlor-o-Toluylsäure, $C_6H_3\cdot\underset{1}{COOH}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{3}{Cl}$.

2. (a-)4-Chlorxylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl}$. Bildet sich neben $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{Cl}$ (30, 117), neben Di-,Tri- und Tetrachlorxylol (31) beim Einleiten von Chlor in gut gekühltes o-Xylol bei Gegenwart von Jod. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 191·5° corr. (30), 195° uncorr. (32) siedet und bei — 20° noch flüssig bleibt. Spec. Gew. = 1·0692 bei 15/15°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure die beiden Chlor-o-Toluylsäuren, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{COOH} \cdot \underset{4}{Cl}$ und $C_6H_3 \cdot \underset{1}{COOH} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl}$ (30).

3. o-Tolylchlorid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_2Cl}$. Durch Chloriren von o-Xylol in der Siedehitze. Siedet bei 197—199°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung o-Toluylsäurealdehyd, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot COH$ (33).

Dichlorxylole: $C_8H_8Cl_2$.

1.) 4, 5-Dichlorxylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} . \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Cl}$. Entsteht neben Mono-, Tri- und Tetrachlor-o-Xylol bei der Chlorirung von o-Xylol in Gegenwart von Jod. Stark lichtbrechende, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 227° siedet; erstarrt auf 0° abgekühlt zu einer Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 3° liegt. Salpetersäure oxydirt es zu 4·5-Dichlorphtalsäure (31, 32).

Ausser diesem flüssigen bildet sich in geringer Menge ein festes Dichlor-o-Xylol, welches aus Alkohol in langen, harten, bei 73° schmelzenden Nadeln krystallisirt (34).

2.) ω_2-Dichlorxylol, $C_6H_4 \cdot \underset{1 \cdot 2}{(CH_2Cl)_2}$. Aus Phtalylalkohol, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$, und trocknem Chlorwasserstoffgas (35) oder durch Kochen mit concentrirter Salzsäure (36). Durch zweistündiges Erhitzen von 10 Cbcm. o-Xylol mit 35 Grm. Phosphorpentachlorid auf 190—195° im geschlossenen Rohr (36, 37). Krystallisirt aus Petroläther. Schmp. 54·6 — 54·8°. Siedet bei 239 — 241°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; die Lösungen riechen ausserordentlich stechend.

3.) Tolylidenchlorid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CHCl_2}$ (?). Durch Chloriren von o-Xylol in der Hitze gewonnen. Krystallisirt aus Aether in Tafeln vom Schmp. 103°. Siedet unter Zersetzung bei 225° (33).

Trichlorxylol, $C_6HCl_3\underset{1 \cdot 2}{(CH_3)_2}$. Entsteht aus o-Xylol beim Einleiten von Chlor, gleichzeitig mit anderen Chlorsubstitutionsprodukten (s. o.). Krystallisirt aus Aether in langen, farblosen, glänzenden, bei 93° (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Siedet unzersetzt bei 265° (uncorr.). Langsam erhitzt sublimirt es in schönen Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ebenso in Benzol, Chloroform, Aether und heissem Eisessig. Wird von $KMnO_4$ weder in saurer noch alkalischer Lösung angegriffen. Durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei 200°, weniger glatt mittelst Chromsäure in Eisessiglösung entsteht Trichlorphtalsäure (31).

Tetrachlorxylole, $C_8H_6Cl_4$.

1.) $C_6\underset{1 \cdot 2}{(CH_3)_2} \cdot \underset{3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6}{Cl_4}$. Aus o-Xylol durch Einwirkung von Chlor (s. o.). Trennung von Mono-, Di- und Trichlorxylol durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem es nicht flüchtig ist, während die anderen Produkte in der Reihenfolge ihres steigenden Chlorgehalts übergehen. Lange, farblose Nadeln, welche bei 215° (uncorr.) schmelzen (31). Spec. Gew. = 1·601 (38). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, heissem Chloroform

und heissem Eisessig. Wird von concentrirter Salpetersäure bei 200° nicht angegriffen (31).

2.) ω_2-Tetrachlorxylol, $C_6H_4\cdot(CHCl_2)_2$ (1·2). Entsteht, wenn trocknes Chlorgas in anfangs auf 140°, später auf 160—170° erwärmtes o-Xylol geleitet wird (39); beim Erhitzen von o-Xylol (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (4 Mol.) auf 150° im geschlossenen Rohr (37, 41). — Farblose, trikline Krystalle (aus Aether) vom Schmp. 89° (39), 86° (37). Siedep. 273—274°. Spec. Gew. bei 0° = 1·601; spec. Wärme bei 0—50° = 0·240 (40). Löslich in 1 Thl. Aether bei 15°, in $\frac{1}{2}$ Thl. bei 35°. Wird von Benzol, Chloroform und Alkohol aufgenommen. Wird es mit Wasser im Rohr auf 200—210° erhitzt, so entstehen reichliche Mengen Phtalid (39).

Pentachlorxylol, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CCl_3}\cdot\underset{2}{CHCl_2}$. Gewonnen durch Erhitzen von 3·2 Cbcm. o-Xylol mit 40 Grm. PCl_5 im Rohr auf 200° (37, 42).

Monokline, bei 53·6° schmelzende Krystalle, die in Aether, Alkohol, Petroläther und Chloroform löslich sind. Durch zwölfstündiges Kochen mit Wasser Ueberführung in die o-Phtalaldehydsäure, $C_6H_4\begin{cases}COH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$.

Derivate des m-(1-3)Xylols.

Monochlorxylole, C_8H_9Cl.

1.) 4-Chlormetaxylol, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{Cl}$. Bildet sich beim Chloriren von m-Xylol bei 0° unter Zusatz von 5% Jod (43, 44). Eine bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0598 bei 20/20°. Siedep. 186·5° bei 767 Millim. Druck.

2.) m-Tolylchlorid, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_2Cl}$. Beim Chloriren von m-Xylol in der Siedehitze (45, 44). Siedep. 195—196°. Spec. Gew. = 1·079 bei 0°; = 1·064 bei 20°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung m-Toluylsäurealdehyd, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{COH}$.

Dichlorxylole: $C_8H_8Cl_2$.

1.) s-(4-6)Dichlorxylol, $C_6H_2\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{Cl}\cdot\underset{6}{Cl}$. Wird in eine Lösung von 100 Grm. m-Xylol in 300 Grm. wasserfreiem Chloroform nach Zusatz von 6—7 Grm. fein gepulvertem Eisen 6—8 Stunden Chlor eingeleitet, so resultirt ein Gemisch von Monochlor-, 4-6-Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlor-m-Xylol. Nach dem Waschen mit Wasser wird der Chloroformrückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die niedrigeren Chlorprodukte übergetrieben werden, während das Tetrachlor-m-Xylol allein mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die weitere Reinigung erfolgt durch fractionirte Destillation (46). — Bei der Einwirkung von Chlor auf kaltes m-Xylol, dem etwas Jod zugesetzt ist, entsteht ein Gemisch von 4-6-Dichlor-m-Xylol (fest) und 2·4-Dichlor-m-Xylol (flüssig) (47, 48).

Farblose, perlmutterglänzende, grosse Blätter von aromatischem Geruch, welche äusserst leicht sublimiren und sich bei längerem Stehen in offenen Gefässen verflüchtigen. Schmp. 68° (uncorr.) Siedep. 222° (46, 48), 223 bis 224°(47). Leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. Liefert mit Na und JCH_3 s-Tetramethylbenzol (Durol). Geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 220° zum Theil (ca. 12%) in 2-4-Di-chlor-m-Xylol über (47). Von Kaliumpermanganat wird es sehr schwer angegriffen. Wird es mit dem 15fachen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1·18 im geschlossenen Rohr 5 bis 6 Stunden auf 150° erwärmt, so entsteht 4-6-Dichlormeta-

toluylsäure, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{COOH} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{Cl}$; wendet man 20 Thle. der Säure an und erhitzt auf 220°, so bildet sich Dichlorisophtalsäure, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{COOH} \cdot \underset{3}{COOH} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{Cl}$, dieselbe Verbindung erhält man durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung (46).

2.) v(2-4)-Dichlorxylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl}$. Bildet sich aus m-Xylol durch Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod neben 4-6-Dichlor-m-xylol und entsteht aus letzterem durch Umlagerung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 220°. Flüssigkeit, welche bei —20° erstarrt und bei 221·5° siedet. Liefert mit Na und $J \cdot CH_3$ v-Tetramethylbenzol (Prehnitol) (47).

3.) ω_2-Dichlorxylol, m-Tolylenchlorid, $C_6H_4(\underset{1 \cdot 3}{CH_2}Cl)_2$. Durch Kochen von m-Tolylenalkohol, $C_6H_4(\underset{1 \cdot 3}{CH_2} \cdot OH)_2$, mit concentrirter Salzsäure (36); aus m-Xylol (1 Mol.) und PCl_5 (2 Mol.) beim Erhitzen auf 190 bis 195° im zugeschmolzenen Rohr (37).

Farblose Krystalle; Schmp. 34·2°; Siedep. 250 bis 255°; spec. Gew. = 1·302 bei 20°, = 1·202 bei 40°.

Trichlorxylole, $C_8H_7Cl_3$.

1.) 2-4-6-Trichlorxylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{Cl}$. Entsteht beim Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Eisen (s. oben bei 4-6-Dichlorxylol (46).

Krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 117° (uncorr.) schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform, weniger in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Sublimirt leicht in glänzenden Nadeln und Säulchen. Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure in Eisessiglösung ergiebt Trichlorisophtalsäure, $C_6HCl_3(CO_2H)_2$ (46).

2.) Trichlor-(m-?) Xylol, $C_6HCl_3(CH_3)_2$. In das mit Jod versetzte Xylol wird so lange Chlor eingeleitet, bis die Masse zum Krystallbrei erstarrt. — Krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in seideglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 150° schmelzen und unzersetzt bei 255° sieden. Wird durch Salpetersäure oder Chromsäuregemisch selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen (48).

Tetrachlorxylole, $C_8H_6Cl_4$.

1.) 2-4-5-6-Tetrachlor-m-Xylol, $C_6Cl_4(CH_3)_2$. Aus m-Xylol und Chlor bei Gegenwart von Eisen (46), cf. 4-6-Dichlorxylol. — Krystallisirt aus einer heissen Mischung von Alkohol und Chloroform in weissen, spröden Nadeln. Schmp. 210° (uncorr.) (46); aus Eisessig in biegsamen Nädelchen. Schmp. 212° (47). Sublimirt. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, sehr schwer in heissem Alkohol, kaum in kaltem. Kaliumpermanganat ist in saurer und alkalischer Lösung ohne Wirkung. Auch durch Salpetersäure oder Chromsäure gelangt man nicht zu der entsprechenden Mono- oder Di-carbonsäure; bei heftiger Einwirkung tritt vollständige Zersetzung ein (46).

2.) ω_2-Tetrachlor-m-Xylol, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, Flüssigkeit; Siedep. 273°. Spec. Gew. = 1·536 (42).

Derivate des p-(1-4)-Xylols.

Monochlorxylole, C_8H_9Cl.

1.) Chlor-p-Xylol, $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. Aus p-Xylol durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod. Das bei 184 bis 186° siedende Rohdestillat ist zur völligen

Reinigung durch Schütteln mit schwach rauchender Schwefelsäure in Sulfosäure überzuführen, deren Natriumsalz durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° zerlegt wird (49). Anwendung von Eisen als Halogenüberträger (78). Siedet bei 186° unter 767 Millim. Druck; erstarrt in Kältemischung zu einer bei +2° schmelzenden Krystallmasse (49).

2.) p-Tolylchlorid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_2Cl}$. Entsteht beim Chloriren von p-Xylol in der Siedehitze. Stechend riechende Flüssigkeit; Siedep. 192° (50).

Dichlorxylole, $C_8H_8Cl_2$.

1.) 2-5-Dichlor-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{5}{Cl}$. Erhalten bei weiterem Chloriren von Monochlor-p-Xylol; aus Chlor-p-Xylidin, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{5}{NH_2}$, durch Austausch von NH_2 gegen Chlor. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder flachen Nadeln, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. Schmp. 71°. Siedep. 221° (49).

2.) Tolylenchlorid, $C_6H_4 \cdot \underset{1\cdot 4}{(CH_2Cl)_2}$. Bildet sich, wenn 10 Cbcm. p-Xylol mit 35 Grm. Phosphorpentachlorid zwei Stunden auf 190 bis 195° erhitzt werden (37); beim Chloriren von p-Xylol in der Siedehitze (50); aus p-Tolylenglycol $C_6H_4\underset{1\cdot 4}{(CH_2 \cdot OH)_2}$ und Salzsäure (51). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 100°; siedet unter Zersetzung bei 240 bis 250°; spec. Gew. bei 0° = 1·417; spec. Wärme bei 0 bis 50° = 0·282 (40). — Beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 170 bis 180° entsteht p-Tolylenglycol (52), mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali auf 100° Tolylenmonoäthyläther, $(\underset{1}{CH_2 \cdot OH}) \cdot C_6H_4 \cdot (\underset{4}{CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5})$ (53). Durch Kochen mit 1 Thl. Bleinitrat und 20 Thln. Wasser Umwandlung in Terephtalsäurealdehyd, $C_6H_4 \cdot (\underset{1\;\;4}{CHO})_2$ (54).

ω_2-Tetrachlor-p-Xylol, $C_6H_4\underset{1\cdot 4}{(CHCl_2)_2}$. Entsteht bei 2½stündigem Erhitzen von 5·5 Cbcm. p-Xylol mit 40 Grm. PCl_5 auf 190° (37, 41).

Krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 93° schmelzenden Prismen; spec. Gew. = 1·606 bei 0°; spec. Wärme bei 0 bis 50° = 0·242 (40). — Löslich in 1 Thl. kochendem Aether, in 1½ Thln. kaltem Aether, in 14 Thln. Petroläther. — Wird es 6 bis 8 Stunden mit 150 bis 200 Thln. Wasser gekocht, so bildet sich Terephtalsäurealdehyd (42).

ω-Hexachlor-p-Xylol, $C_6H_4\underset{1\cdot 4}{(CCl_3)_2}$. Gewonnen durch 10stündiges Erhitzen von p-Xylol (1 Mol.) mit PCl_5 (6½ Mol.) im Rohr auf 200° (37, 42). Lanzenförmige, bei 110° schmelzende Krystalle (aus Aether). Wird durch Kochen mit Sodalösung in Terephtalsäure verwandelt.

Bromderivate.

Derivate des o-(1-2)-Xylols.

Monobromxylole, C_8H_9Br.

1.) 4-Brom-o-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br}$. Entsteht, wenn o-Xylol in der Kälte unter Zusatz von Jod mit der berechneten Menge Brom behandelt wird (55); aus o-Xylol und Brom im Dunkeln (56). Flüssigkeit, welche unter 0° zu einer langfaserig krystallinischen, bei −0·2° schmelzenden Masse erstarrt. Siedep. 214·5° bei 760 Millim. Druck; spec. Gew. = 1·3693 bei 15/15°. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler wird es zu Bromorthotoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{COOH} \cdot \underset{4}{Br}$, oxydirt; durch Erhitzen mit Chlor-

kohlensäureester und Natriumamalgam bildet sich der Ester der Paraxylylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{COOH}$ (55).

2.) ω-Bromxylol, Xylylbromid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_2Br}$. Erhalten durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes o-Xylol (57, 58); aus o-Xylol und Brom (1 Mol.) im direkten Sonnenlicht (56). Farblose Flüssigkeit; siedet unter 742 Millim. Druck bei 216 bis 217° und erstarrt bei —22° zu Prismen, welche bei +21° schmelzen. Krystallisirt aus Aether bei starker Kälte in quadratischen, glänzenden Blättchen, welche den gleichen Schmelzpunkt zeigen. Spec. Gew. = 1·3811 bei 23°.

Dibromxylole, $C_8H_8Br_2$.

1.) (v)-3·4-Dibrom-o-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{Br} \cdot \underset{4}{Br}$. Wird Monobrom-o-Xylol unter Jodzusatz in der Kälte mit der berechneten Menge Brom behandelt, so entsteht ein Gemisch von 4-5-Dibrom-o-Xylol (fest) und 3-4-Dibrom-o-Xylol (flüssig). Ersteres lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol leicht rein gewinnen. Um die flüssige Verbindung vollständig frei von der festen zu erhalten, lässt man sie in der Kälte erstarren und dann auf einem Saugfilter in möglichst niederer Temperatur wieder flüssig werden (55).

Erstarrt beim Abkühlen zu einer harten, bei 6·8° schmelzenden Krystallmasse. Siedep. 277°; spec. Gew. = 1·7842 bei 15/15°. — Einwirkung von JCH_3 und Na bei Gegenwart von etwas Essigäther ergiebt erhebliche Mengen von o-Xylol und etwas v-Trimethylbenzol (Hemellithol) (55).

2.) (s)-4-5-Dibrom-o-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{Br}$. Darstellung s. 3-4-Dibrom-o-Xylol.

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, rhombischen, bei 88° schmelzenden Blättern; sehr schwer löslich in eiskaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure; scheidet sich aus letzterer in langen Nadeln ab. Sublimirt. Siedep. 278°. Mit Natrium und JCH_3 entsteht s-Tetramethylbenzol (Durol) (55).

3.) ω_2-Dibrom-o-Xylol, o-Xylylenbromid, $C_6H_4(\underset{1 \cdot 2}{CH_2}Br)_2$. Entsteht beim Einleiten von Brom in siedendes o-Xylol (58, 59, 57, 36); durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) im direkten Sonnenlicht (56).

Darstellung. In 50 Grm. o-Xylol, das auf 125 bis 130° erhitzt ist, lässt man sehr langsam 160 Grm. Brom tropfen; nach einem Tage presst man ab, wäscht mit Chloroform und krystallisirt schliesslich daraus um (60).

Grosse, trimetrische Krystalle (61). Schmp. 94·9 (36). Zersetzt sich bei der Destillation. Spec. Gew. = 1·988 bei 0°; spec. Wärme bei 0 bis 50° = 0·183 (40). Löslich in 6 Thln. Petroläther; leichter löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Phtalsäure. Durch 3stündiges Kochen mit Sodalösung geht es vollständig in Phtalalkohol über (59, 36).

Ammoniak wirkt — je nach der Temperatur — in verschiedener Weise auf o-Xylylenbromid. Bei 100 bis 120° entsteht Dixylylenammoniumbromid, $C_{16}H_{16}N \cdot Br$; bei höherer Temperatur — 170° — bildet sich Dixylylendiimin, $C_{16}H_{18}N_2$ (62).

Tetrabrom-o-Xylol, $C_6Br_4 \cdot (CH_3)_2$. Aus o-Xylol oder Dibrom-o-Xylol durch Einwirkung von Brom (55).

Darstellung. In 100 Grm. Brom wird 1 Grm. Aluminium gelöst und bei 0° tropfenweise 10 Grm. o-Xylol zugegeben. Unter heftiger Reaction entweichen Ströme von Brom-

wasserstoff. Nachdem sich das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt hat, wird das Aluminium durch Auskochen mit Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt (63).

Krystallisirt aus Benzolkohlenwasserstoffen in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 262° (55), 254 bis 255° (63) schmelzen und bei 374 bis 375° (63) ohne erhebliche Zersetzung destilliren. In kaltem Alkohol fast gar nicht, in heissem sehr schwer löslich, fast unlöslich in Aether. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure und Brom auf 170° entsteht Tetrabromphtalsäure, $C_6Br_4(COOH)_2$ (63).

Chlorbromxylole.

1.) 4-Chlor-5-Brom-o-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Br}$. Gewonnen durch Eintragen der berechneten Menge Brom in die Chloroformlösung des 4-Chlor-o-Xylols oder in letzteres direkt unter guter Kühlung bei Gegenwart von Eisen. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen Nadeln. Schmp. 75° (uncorr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit verdünnter Salpetersäure 5 bis 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° erhitzt, wird es in 4-Chlor-5-Bromphtalsäure, $C_6H_2Cl \cdot Br(COOH)_2$, übergeführt (32).

2.) 4-5-Dichlor-3-Brom-o-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{Br} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Cl}$. Aus 4-5-Dichlor-o-Xylol durch Bromiren in der Kälte bei Gegenwart von Eisen. — Feine, farblose Krystalle (aus Alkohol), welche bei 90° (uncorr.) schmelzen (32).

Derivate des m-(1-3)-Xylols.

Monobromxylole, C_8H_9Br.

1.) 2-Brom-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{3}{CH_3}$. Aus 1-3-Xylol-2-Sulfosäure durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Salzsäure. — Siedet bei 206° und erstarrt nicht bei —10°. Durch Na und $J \cdot CH_3$ entsteht v-Trimethylbenzol (Hemellithol) (64).

2.) 4-Brom-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br}$. Entsteht beim Bromiren von m-Xylol. Flüssigkeit, welche bei 203 bis 204° siedet und bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in die entsprechende Bromtoluylsäure übergeht (65), während sich bei Einwirkung von Kohlendioxyd und Natrium Xylylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{COOH}$, bildet (66).

3.) (s)-5-Brom-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{Br}$. Aus Bromxylidin, indem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung desselben die NH_2-Gruppe eliminirt wird. — Farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit, welche bei — 20° noch nicht krystallisirt. Spec. Gew. = 1·362 bei 20°. Mit Na und $J \cdot CH_3$ entsteht wenig Mesitylen; durch Na und Aethylbromid wird es glatt in das symmetrische Dimethyläthylbenzol übergeführt (67).

4.) ω-Bromxylol, Xylylbromid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_2Br}$. Darzustellen durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes m-Xylol (57, 58); aus letzterem und Brom (1 Mol.) im direkten Sonnenlicht (56). Wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, welche an der Luft bald braun wird. Siedet unter Zersetzung bei 212—215°, unzersetzt bei 185° unter 340 Millim. Druck (Kohlensäureatmosphäre) (68). Die Dämpfe wirken heftig reizend auf die Schleimhäute. Spec. Gew. = 1·3711 bei 23°.

Dibromxylole, $C_8H_8Br_2$.

1.) (s)-4-6-Dibrom-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{6}{Br}$. Entsteht leicht, wenn man m-Xylol mit überschüssigem Brom unter Abkühlung zusammenbringt

und das Gemisch etwa 24 Stunden stehen lässt. Nach dem Waschen mit Natronlauge bleibt ein Oel zurück, welches nach einiger Zeit — namentlich beim Schütteln mit Wasser — erstarrt (65); der Körper entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der 6-Brom-m-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{6}{Br} \cdot \underset{4}{SO_3H}$ (69).

Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern. Schmp. 72°. Siedet unzersetzt bei 255 bis 256°. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird es in (v)-2·4-Dibrom-m Xylol übergeführt (70).

2.) (v)-2·4-Dibrom-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br}$. Bildet sich durch Bromiren von m-Xylol neben dem festen 4-6-Dibrom-m-Xylol (70); entsteht aus diesem durch Umlagerung beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 240° (70).

Oelige Flüssigkeit, welche bei 269° siedet. In der Kälte erstarrt sie zu einer harten, krystallinischen Masse, die bei — 8° schmilzt (70).

3.) 4-5(?)-Dibrom-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{Br}$. Wird in geringer Menge erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Bromxylidin. — Siedet bei 252° und wird bei —20° noch nicht fest (67).

4.) ω_2-Dibromxylol, Xylylenbromid, $C_6H_4(\underset{1 \cdot 3}{CH_2}Br)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf siedendes m-Xylol (58); aus letzterem und Brom (2 Mol.) im Sonnenlicht (56); aus m-Tolylenalkohol, $C_6H_4 \cdot (\underset{1 \cdot 3}{CH_2} \cdot OH)_2$, beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (36). — Lange, farblose, prismatische Nadeln (aus Chloroform), welche bei 77° schmelzen. Spec. Gew. = 1·959 bei 0°; spec. Wärme bei 0 bis 50° = 0·184 (40). Löslich in 3 Thln. Petroläther, leichter löslich in Aether und Chloroform. Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Isophtalsäure. Siedende Kaliumcarbonatlösung verwandelt das Bromid in m-Tolylenalkohol (36).

Tetrabrom-m-Xylol, $C_6Br_4 \cdot (CH_3)_2$. Aus m-Xylol oder 4-6-Dibrom-m-Xylol nach längerem Stehen mit einem grossen Ueberschuss von Brom. — Krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 241° schmelzen und in siedendem Alkohol sehr schwer, in kaltem fast garnicht löslich sind; leicht löslich in Benzol (71).

Chlorbromxylole.

4-6-Dichlor-2-5-Dibrom-m-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Br} \cdot \underset{6}{Cl}$. Eine Lösung von 4-6-Dichlor-m-Xylol in Eisessig wird mit etwas Eisen und unter Kühlung mit Brom (2 Mol.) versetzt; nach 24 Stunden wird das Reactionsprodukt durch Wasser ausgefällt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 230° (uncorr.) schmelzen. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in heissem Benzol und Eisessig (72).

2-4-Dichlor-5-6-Dibrom-m-Xylol, $C \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Br} \cdot \underset{6}{Br}$. Erhalten durch Eintragen von Brom in kaltes 2-4-Dichlor-m-Xylol. Krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nädelchen, welche bei 215° schmelzen und in Alkohol kaum löslich sind (47).

Derivate des p-(1-4-)Xylols.

Monobromxylole, C_8H_9Br.

1.) 2-Brom-p-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{4}{CH_3}$. Gewonnen durch Einwirkung der berechneten Brommenge auf abgekühltes jodhaltiges p-Xylol (79, 80, 81);

bildet sich auch, wenn man letzteres mit Brom allein im Dunkeln behandelt (56). Flüssigkeit, welche bei 199·5 bei 200·5° (80), bei 205·5° unter 755 Millim. Druck siedet. Erstarrt — häufig erst nach Zusatz eines Krystalles der festen Verbindung (82) — zu schneeweissen, glänzenden Blättern oder Tafeln, welche bei + 9 bis 10° schmelzen. Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt zu Brom-p-Toluylsäure (82).

2.) p-Xylylbromid, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}H_3 \cdot \underset{4}{C}H_2Br$. Gewinnt man durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes p-Xylol (57, 58). Aus p-Xylol und Brom (1 Mol.) im Sonnenlicht unter stürmischer Reaction; sobald sich ein fester Körper abscheidet, erwärmt man durch warmes Wasser, um den Process gleichmässig zu Ende zu führen (56). — Siedet bei 218 bis 220° und erstarrt beim Abkühlen. Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 35·5° schmelzen. Sehr leicht löslich in siedendem Aether und Chloroform Besitzt einen aromatischen, die Schleimhäute sehr stark angreifenden Geruch.

Dibromxylole, $C_8H_8Br_2$.

1.) (s)-2-5-Dibrom-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{C}H_3 \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{4}{C}H_3 \cdot \underset{5}{Br}$. Durch Bromiren von p-Xylol in Gegenwart von Jod erhalten (73, 74); siedet bei 261° und krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern oder langen, flachen Nadeln, welche bei 75·5° schmelzen. Bleiben dieselben unter der Mutterlauge, so verwandeln sie sich allmählich in derbe, durchsichtige, trikline Krystalle, welche regulären Octaëdern ähnlich sehen. Durch Einwirkung von Natrium und $J \cdot CH_3$ entsteht s-Tetramethylbenzol (Durol) (74).

Ausser dieser Verbindung bildet sich beim Bromiren in geringer Menge das flüssige

2.) 2-6-Dibrom-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{C}H_3 \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{4}{C}H_3 \cdot \underset{6}{Br}$. Siedet bei 260 bis 264° und erstarrt in einer Kältemischung (73).

3.) ω_2-Dibromxylol, p-Xylylenbromid, Tolylenbromid, $C_6H_4 \cdot \underset{1 \cdot 4}{(CH_2Br)_2}$. Entsteht aus Brom und siedendem p-Xylol (57, 58, 76); aus p-Xylol und Brom (2 Mol.) im direkten Sonnenlicht (56). — Krystallisirt aus Chloroform in rhomboidalen Blättern, die bei 143·5° schmelzen und bei etwa 240 bis 250° sieden. Spec. Gew. = 2·012 bei 0°; spec. Wärme bei 0 bis 50° = 0·180 (40). In siedendem Chloroform leicht, in kaltem Aether schwer löslich; 100 Thle. Aether lösen bei 20° 2·65 Thle. — Rauchende Salpetersäure wirkt nicht nitrirend; sie oxydirt zu Terephtalaldehyd, $C_6H_4 \cdot \underset{1 \cdot 4}{(COH)_2}$, Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}OH \cdot \underset{4}{C}OOH$ und $C_{24}H_{20}Br_2O_4$ (75). Durch Kochen mit 1 Thl. Bleinitrat und 20 Thln. Wasser entsteht Terephtalaldehyd (76).

Tribromxylol, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}HBr_2 \cdot \underset{4}{C}H_2Br$. Bildet sich neben p-Xylylenbromid bei der Einwirkung von Bromdampf auf heisses p-Xylol. Schmp. 106°. Liefert beim Kochen mit Wasser p-Oxymethylbenzaldehyd (76).

Ein im Kern substituirtes Tribromderivat lässt sich durch direktes Bromiren aus dem p-Xylol nicht gewinnen. Bei Anwendung der dazu erforderlichen Menge Brom entsteht Dibrom-p-Xylol und

1.) Tetrabrom-p-Xylol, $C_6Br_4 \cdot \underset{1 \cdot 4}{(CH_3)_2}$. Ist selbst in heissem Alkohol sehr wenig löslich und krystallisirt aus heissem Toluol in langen, feinen Nadeln, welche bei 253° schmelzen. Siedet fast unzersetzt bei ca. 355° (73).

2.) Tetrabrom-p-Xylol, $C_6H_4 \cdot \underset{1 \cdot 4}{(CHBr_2)_2}$. In trocknes p-Xylol, das in einer Retorte mit Rückflusskühler zuerst auf 140°, dann auf 170° und schliesslich auf 200° erhitzt ist, leitet man die 5 bis 6fache Menge von über Schwefelsäure getrocknetem Brom. Der beim Abkühlen entstehende Krystallbrei wird abgepresst, mit wenig Chloroform gewaschen und daraus umkrystallisirt.

Stark glänzende Prismen, die bei 169° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und kaltem Chloroform, leicht in heissem Chloroform und Benzol. Geruchlos. — Beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung unter gewöhnlichem Druck wird es kaum angegriffen, dagegen liefert es im Rohr Terephtalsäure.

Wird das fein gepulverte Bromid mit dem 3fachen Gewicht englischer Schwefelsäure (spec. Gew. 1·825) wenige Minuten auf 120 bis 130° erhitzt, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser der entstandene Terephtalaldehyd in feinen Nadeln ab (77).

Chlorbromxylole.

Monochlormonobrom-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot Cl \cdot Br$. In 10 Grm. Monochlor-p-Xylol werden nach Zusatz von etwas Eisenfeile unter Kühlung 11·5 Grm. Brom eingetragen. Das Reactionsprodukt wird in kochendem Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit Wasser gefällt. — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 66° schmelzen., Dem Licht ausgesetzt bräunen sie sich und verlieren ihren Krystallglanz (78).

Monochlordibrom-p-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot Cl \cdot Br \cdot Br$. Bei der Darstellung ist das Arbeiten mit kleinen Mengen geboten, da nur so die vollständige Halogenisirung zu verhindern ist. 5 Grm. Chlorbrom-p-Xylol werden mit wenig Eisenfeile und unter guter Kühlung und beständigem Schütteln tropfenweise mit 3·8 Grm. Brom versetzt. Nach 2 Tagen wird das Reactionsprodukt mit kaltem Alkohol gewaschen und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten zunächst Chlortribrom-p-Xylol in feinen Nadeln ab, während die geringen Mengen entstandenen Chlordibrom-p-Xylols in der Mutterlauge bleiben und sich nach dem Filtriren langsam abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es von Spuren des anhaftenden Chlortribrom-p-Xylols befreit.

Weisse Nadeln, welche bei 93° schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind (78).

Monochlortribrom-p-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot Cl\,Br_3$. Scheidet sich in fester Form ab, wenn man unter Umschütteln 34·2 Grm. Brom in 10 Grm. Chlor-p-Xylol, dem etwas Eisenfeile beigefügt ist, hinzutropfen lässt. Sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 234° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, schwer in Alkohol (78).

Dichlormonobrom-p-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH} \cdot Cl_2 \cdot Br$. Entsteht in geringer Menge, wenn 5 Grm. Dichlor-p-Xylol mit etwas Eisen und 4·6 Grm. Brom versetzt werden. Nach 3 Tagen schüttelt man mit Alkohol aus und löst den Rücksand in siedendem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich zunächst Dichlor-dibrom-p-Xylol ab, dann aus der Mutterlauge Dichlormonobrom-p-Xylol, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren weisse, bei 96° schmelzende Nadeln bildet (78).

Dichlordibrom-p-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot Cl_2 \cdot Br_2$. Aus Dichlor-p-Xylol auf Zusatz einer berechneten oder auch geringeren Brommenge. cf. Dichlormonobrom-p-Xylol. Nadeln. Schmp. 226°. Sublimirt. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (78).

Trichlormonobrom-p-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot Cl_3 \cdot Br$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Monochlormonobrom-p-Xylol in Gegenwart von Eisen. Das Reactionsprodukt wird nach dem Waschen mit kaltem Alkohol aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln. Schmp. 219°. Sublimirt (78).

Jodderivate.

Derivate des o-(1·2)Xylols.

1.) ω_2-Dijodxylol, o-Xylylenjodid, $C_6H_4 \cdot \underset{1\cdot 2}{(CH_2J)_2}$. Wird erhalten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Xylylenbromid, $C_6H_4 \cdot \underset{1\cdot 2}{(CH_2Br)_2}$, mit überschüssigem Jodkalium oder zweckmässiger aus Phtalylalkohol, $C_6H_4 \cdot \underset{1\cdot 2}{(CH_2OH)_2}$, durch Einwirkung rauchender, wässriger Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor. — Krystallisirt aus Aether in gelblichen, prismatischen Krystallen. Schmp. 109 bis 110° (83).

Derivate des m-(1·3)-Xylols.

1.) 4-Jod-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{J}$. Aus m-Xylidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (84).

Darstellung: Zu einer Lösung von 60 Grm. m-Xylidin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure wird unter Abkühlung eine Lösung von 40 Grm. Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt. Die so erhaltene Auflösung von Diazoxylidinsulfat liefert, langsam mit einer concentrirten Lösung von 83 Grm. Jodkalium versetzt, unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein tiefbraun gefärbtes Oel, welches mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Wasserdämpfen übergetrieben und wiederholt über Aetzkali destillirt wird (84, 85).

Farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 232 bis 233° siedet und das spec. Gew. 1·6609 bei 13° hat; in der Kältemischung erstarrt sie nicht. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht 4-6-Dijod-m-Xylol (s. dort) und Jod-m-Xylolsulfosäure, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{J} \cdot \underset{6}{SO_3H}$ (85).

2.) 4-6-Dijod-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{J} \cdot \underset{6}{J}$. 4-Jod-m-Xylol wird mit der 3—4fachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und 4—6 Wochen im verschlossenen Gefäss unter häufigem Umschütteln stehen gelassen; 4·6-Dijod-m-Xylol scheidet sich in dunkelbraun gefärbten Krystallen aus, während gleichzeitig entstandene Jod-m-Xylolsulfosäure in Lösung bleibt. Die Krystalle werden mit Wasser und Natriumthiosulfatlösung gewaschen, im Vacuum destillirt und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt (84, 85).

Lange, weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmp. 72°. Krystallisirt aus Aether, Benzol und Chloroform, worin es leicht löslich ist, in hexagonalen Säulen. Durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl entsteht Durol. Rauchende Schwefelsäure erzeugt eine Sulfosäure, $C_6H(CH_3)_2J_2SO_3H$, und Tetrajod-m-Xylol (s. dort) (86).

3.) Tetrajod-m-Xylol, $C_6J_4 \cdot \underset{1\,3}{(CH_3)_2}$. Scheidet sich als bräunliches Pulver ab, wenn fein zerriebenes 4·6-Dijod-m-Xylol 6 Tage der Einwirkung einer 3 bis 4-fachen Menge rauchender Schwefelsäure ausgesetzt wird; gleichzeitig entsteht Dijod-m-Xylolsulfosäure, welche in Lösung bleibt.

Krystallisirt aus heissem Benzol oder Toluol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer, in Aether kaum, in heissem Eisessig leicht löslich sind. Schmp. 128° (86).

Derivate des p-(1·4)-Xylols

ω_2-Dijodxylol, p-Tolylenjodid, $C_6H_4 \cdot \underset{1\ 4}{(CH_2J)_2}$. Entsteht beim Aufkochen von p-Tolylenalkohol, $C_6H_4 \cdot \underset{1\ 4}{(CH_2 \cdot OH)_2}$, mit Jodwasserstoffsäure. Feine Nadeln, welche gegen 170° unter Zersetzung schmelzen. Wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und Chloroform (87).

Nitrosoderivate.

2·5-Dinitroso-1·4-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{5}{NO}$, wird gewonnen, wenn man p-Xylochinondioxim in Natronlauge löst und Ferricyankaliumlösung zusetzt. — Bildet einen gelben, schwer löslichen Niederschlag, der bei ca. 250° schmilzt und sich in Alkalien nicht löst (88).

Nitroderivate.

Derivate des o(1·2)-Xylols.

Mononitroxylole, $C_8H_9NO_2$.

1.) (v)-3-Nitro-o-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{NO_2}$. Entsteht neben 4-Nitro-o-Xylol, wenn man je 100 Grm. o-Xylol langsam mit einem abgekühlten Gemisch von 100 Grm. Salpetersäure (41° B.) und 200 Grm. Schwefelsäure (66° B.) versetzt und die Operation so leitet, dass die Temperatur 0° nicht übersteigt. Das Reactionsgemisch wird in Wasser gegossen, das abgetrennte Oel mit Natronlauge und Wasser gewaschen, im Dampfstrom destillirt und fractionirt.

Flüssigkeit, welche bei 245—247° siedet. Spec. Gew. = 1·147 bei 15° (89).

2.) (a)-4-Nitro-o-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2}$. Bildet sich neben 3-Nitro-o-Xylol bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf o-Xylol (89); fast ausschliesslich durch allmähliches Eintragen des letzteren in die 8—10fache Menge kalt gehaltener rauchender Salpetersäure (90). — Krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden, glasglänzenden, hellgelben Prismen, welche bei 29° schmelzen. Siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 258° mit geringer Zersetzung; unter 580 Millim. Druck unzersetzt bei 248°. Spec. Gew. = 1·139 bei 30°. Liefert mit verdünnter Salpetersäure zwei Nitroorthotoluylsäuren, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot NO_2$(1 : 2 : 4 und 1 : 2 : 5) (91).

Durch anhaltendes Erhitzen von o-Xylol mit Salpeterschwefelsäure über 100° entsteht ein Gemisch von Dinitro-o-Xylol und Trinitro-o-Xylol.

Dinitro-o-Xylol, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2(NO_2)_2$. Krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden, bei 71° schmelzenden Nadeln; wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und kaltem Eisessig (92).

Trinitro-o-Xylol, $C_6H \cdot (CH_3)_2(NO_2)_3$. Weisse, glänzende Schuppen, welche bei 178° schmelzen und in der Kälte fast unlöslich in Alkohol und Eisessig sind (92).

Chlornitroxylole, Bromnitroxylole.

4-Chlor-5-Nitro-o-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{NO_2}$. Wird durch Eintragen von 4-Chlor-o-Xylol in das 3—4fache Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1·5) in der Kälte und halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade gewonnen. Kleine Nadeln (aus Aceton). Schmp. 73° (uncorr.) (32).

4·5-Dichlor-3·6-Dinitro-o-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{NO_2} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{Cl} \cdot \underset{6}{NO_2}$. 4·5-Dichlor-o-Xylol wird in der Kälte mit dem 4fachen Gewicht Schwefelsäure gemischt, unter Umschütteln mit 5 Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure versetzt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 155° (uncorr.) schmelzen. Sublimirt und verbreitet dabei einen intensiven Moschusgeruch (93).

4·5-Dibrom-3-Nitro-o-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{NO_2} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{Br}$. Entsteht beim Eintragen von 4·5-Dibrom-o-Xylol in kalte, rauchende Salpetersäure.

Farblose Nadeln (aus Alkohol), welche bei 141° schmelzen (94).

4·5-Dibrom-3·6-Dinitro-o-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{NO_2} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{Br} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Entsteht in geringer Menge neben der zuletzt beschriebenen Verbindung. Scheidet sich aus siedendem Alkohol in kleinen, bei ca. 250° schmelzenden Nädelchen ab. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (94).

4-Chlor-5-Brom-Nitro-o-Xylol, $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot Cl \cdot Br \cdot NO_2$. Aus 4 Chlor-5-Brom-o-Xylol durch halbstündiges Erwärmen mit dem 4—5fachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Kleine, farblose, bei 223° (uncorr.) schmelzende Prismen. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol (32).

Derivate des m-(1·3)-Xylols.

Mononitroxylole.

1.) (v)-2-Nitro-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3}$. Erhält man neben 4-Nitro-m-Xylol, wenn m-Xylol in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure nitrirt wird (89); aus (v)-m-Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2}$, durch Eliminirung der NH_2-Gruppe mit Aethylnitrit (95).

Flüssigkeit, welche unter 744 Millim. bei 225° siedet. Spec. Gew. = 1·112 bei 15°.

2.) (a)-4-Nitro-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2}$. Bildet sich neben 2-Nitro-m-Xylol aus m-Xylol und Salpeterschwefelsäure (89); vorzugsweise bei der Einwirkung abgekühlter, reiner, rauchender Salpetersäure (97); aus 4·6-Dinitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2}$, durch Ueberführung in Nitroxylidin und Abspaltung der NH_2-Gruppe mit Hilfe der Diazoreaction (96).

Hellgelbe Flüssigkeit, welche im Kältegemisch erstarrt. Schmp. 2°; Siedepunkt 237—239°; spec. Gew. = 1·126 bei 17·5° (96). — Siedep. 238°, corr. 243 bis 244°; bleibt bei — 20° noch flüssig (97).

3.) (s)-5-Nitro-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{NO_2}$.

Darstellung: Eine absolut-alkoholische Lösung von Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2} \cdot \underset{5}{NO_2}$, wird mit 2 Mol. 100 proc. Schwefelsäure versetzt, worauf zur kalt gehaltenen Flüssigkeit so viel einer alkoholischen Aethylnitritlösung hinzugefügt wird, dass dieselbe die doppelte Menge des zur Diazotirung nöthigen Nitrits enthält. Nach einiger Zeit erhitzt man auf dem Wasserbade zum Sieden. Sobald die Stickstoffentwicklung nachlässt, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Dampfstrom übergetrieben (98, 89). Ausbeute ca. 60 %.

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, flachen, farblosen Nadeln, welche bei 74—75° schmelzen und unter 739 Millim. Druck bei 263° sieden (89). Schmp. 71°, Siedep. 255° (99). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung entsteht 5-Nitrometatoluylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{COOH} \cdot \underset{5}{NO_2}$ (99).

4.) m-Toluylnitromethan, ω-Nitroxylol, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_2} \cdot NO_2$. Fügt man zu einer klaren Lösung von 5 Grm. Nitroxylalphtalid,

$$C_6H_4\begin{cases} C = C\cdot(NO_2)C_6H_4\cdot CH_3 \\ \quad >O \\ CO \end{cases},$$

in Kalilauge (2·5 Grm. KOH haltend) eine der angewandten Kalilauge entsprechende Menge Salzsäure, so scheidet sich ω-Nitroxylol neben Phtalsäureanhydrid als Oel ab, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Dem Destillat durch Aether entzogen, bildet es ein gelblich gefärbtes, beim Destilliren sich zersetzendes Oel von eigenthümlich stechendem Geruch. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht m-Xylylamin, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_2} \cdot NH_2$ (100).

Dinitroxylole, $C_8H_8N_2O_4$.

1.) (v)-2·4-Dinitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2}$. Bildet sich neben 4·6-Dinitro-m-Xylol beim Eintragen von 100 Grm. m-Xylol in ein gekühltes Gemisch aus 700 Grm. Schwefelsäure (66° B.) und 300 Grm. rauchender Salpetersäure (48° B.). Die Temperatur ist zwischen 3 bis 6° zu halten. — Schuppenförmige Blätter, welche bei 82° schmelzen. Es ist bedeutend leichter löslich in Alkohol und Eisessig, als das 4·6-Dinitro-m-Xylol, und können diese Lösungsmittel zur Trennung benutzt werden. — Durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung entsteht v-Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2}$ (95).

2.) (s)-4.6-Dinitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Entsteht aus m-Xylol durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure neben 2·4-Dinitro-m-Xylo (95); bei gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure (101, 102). — Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden Prismen, welche bei 93° schmelzen.

2·4·6-Trinitro-m-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Erhält man aus m-Xylol (102, 101), 2·4-Dinitro-m-Xylol oder 4·6-Dinitro-m-Xylol (95) durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure. — Krystallisirt in feinen, kleinen, weissen Nadeln. Schmp. 177°, 182° (103). In kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich.

Chlornitroxylole, Bromnitroxylole, Jodnitroxylole.

4-Chlor-6-Nitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Aus Nitro-m-Xylol-Diazo-piperid, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)N = N - N \cdot C_5H_{10}$, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. — Bei 42° schmelzende, in Alkohol lösliche Nadeln (104).

4·6-Dichlor-2-(oder 5)-Nitro-m-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{C_3H_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{6}{Cl} \cdot \underset{(5?)}{NO_2}$. Erhalten durch Nitriren von 4·6-Dichlor-m-Xylol mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur. Das nach dem Eingiessen in Wasser abgeschiedene Reactionsprodukt wird mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, wasserhelle, bei 118—119° (uncorr.) schmelzende Krystalle, welche leicht in Aether und Ligroïn löslich sind (105).

4·6-Dichlor 2-5-Dinitro-m-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{NO_2} \cdot \underset{6}{Cl}$. 1 Thl. 4·6-Dichlor-m-Xylol wird in kleinen Portionen in 5 Thle. eines Gemisches aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·52) und 2 Thln. Schwefelsäure eingetragen, das Gemisch nach einem Tage kurze Zeit auf dem

Wasserbade erwärmt und das Reactionsprodukt durch Wasser abgeschieden. — Krystallisirt aus Chloroform in grossen, schwach gelb gefärbten, würfelförmigen Krystallen. Schmp. 223° (uncorr.) (105); aus Alkohol und Eisessig in kurzen, harten, bei 215° schmelzenden Prismen (34). In kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

2·4-Dichlor-5·6-Dinitro-m-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Cl} \cdot \underset{5}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Entsteht beim Eintragen von v-(2·4)-Dichlor-m-Xylol in warme Salpetersäure. Blassgelbe, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 155° (34).

4-Brom-Nitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot NO_2$. Durch Auflösen von 4-Brom-m-Xylol in rauchender Salpetersäure erhalten. — Schwach gelblich gefärbte, am Lichte dunkelnde Flüssigkeit, welche bei 260 bis 265° unter theilweiser Zersetzung siedet (65, 106).

4-Brom-6-Nitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Aus Nitro-m-Xylol-Diazo-piperid und concentrirter Bromwasserstoffsäure. Lange, bei 57° schmelzende Nadeln, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind (104).

4-Brom-2-6-Dinitro-m-Xylol, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Aus 4-Brom-m-Xylol und concentrirter Salpetersäure. Schwach gelb gefärbte Nädelchen (aus Ligroïn). Schmp. 89° (106).

Dibromnitro-m-Xylol, $C_6H \cdot Br_2 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_2$. Entsteht beim Erwärmen aus Dibrom-m-Xylol und rauchender Salpetersäure. — Lange, farblose, bei 108° schmelzende Nadeln, welche in heissem Alkohol leicht löslich sind, weniger in kaltem (65).

2·4-Dibrom-5·6-Dinitro-m-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Gewonnen durch Eintragen von 2·4-Dibrom-m-Xylol in Salpeterschwefelsäure. Scheidet sich aus Alkohol in mikroskopischen, fast farblosen Krystallen ab, welche bei 191° schmelzen und am Licht gelb werden. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol (70).

4-6-Dibrom-2-5-Dinitro-m-Xylol, $C_6 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{5}{NO_2} \cdot \underset{6}{Br}$. Blättchen oder kleine, flache Prismen, die bei 252° schmelzen (70).

4-Jod-6-Nitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{J} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Bildet sich aus dem entsprechenden Nitroxylidin nach dem Diazotiren beim Kochen mit Jodkaliumlösung. Das als brauner Niederschlag ausfallende Produkt wird mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol krystallisirt. — Bräunlichgelb gefärbte, bei 86° schmelzende Krystalle (104).

4-Fluor-6-Nitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{Fl} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Entsteht aus Nitro-m-Xylol-Diazo-piperidid und concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Leicht flüchtiges, nicht erstarrendes Oel (104).

Derivate des p-(1-4)-Xylols.

2-Nitro-p-Xylol, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{4}{CH_3}$, erhält man durch Eintröpfeln der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in gut gekühltes Paraxylol. Man lässt die Säure so lange einwirken, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sofort zu Boden sinkende, flüssig bleibende Oeltropfen abscheidet. Zur Trennung von den höher nitrirten Produkten wird zwei- bis dreimal im Dampfstrom destillirt (107).

Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 234 bis 237° destillirt (107). Siedet bei 238·5 bis 239° unter 739 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·132 bei 15° (89).

Dinitroxylole, $C_8H_8N_2O_4$. Wird p-Xylol mit rauchender Salpetersäure erwärmt, so entsteht ein Gemenge von α-, β-, γ-Dinitro-p-Xylol (108, 65, 111); letzteres bildet sich in sehr geringer Menge. Die α- und β-Verbindung lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennen, in welchem die β-Modifikation viel leichter löslich ist. Die beiden Isomeren können auch durch Krystallisiren aus Toluol, mechanisches Auslesen der Würfel und Nadeln und getrenntes Umkrystallisiren rein erhalten werden (109).

1. (α-)2-6-Dinitro-p-Xylol, $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}\cdot \underset{6}{NO_2}$. Krystallisirt aus Weingeist in langen, haarfeinen, glänzenden Nadeln, welche bei 123·5° schmelzen.

2. (β-)2-3-Dinitro-p-Xylol, $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NO_2}\cdot \underset{3}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}$. Scheidet sich beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in monoklinen, bei 93° schmelzenden Tafeln ab (113).

Gleiche Moleküle von α- und β-Dinitro-p-Xylol bilden eine Doppelverbindung, welche aus Eisessig in rhombischen Prismen vom Schmp. 99·5° krystallisirt und sich aus Essigsäure unverändert umkrystallisiren lässt. Durch Alkohol tritt Zerlegung ein, indem sich zuerst die schwerer lösliche α-Verbindung ausscheidet. Auch Benzol ist ein geeignetes Lösungsmittel zur Gewinnung der Doppelverbindung (112, 113, 114).

3. (γ-)2·5-Dinitro-p-Xylol, $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}\cdot \underset{5}{NO_2}$. Entsteht in sehr geringer Menge (ca. 2 Grm. aus 100 Grm. p-Xylol) neben der α- und β-Verbindung beim Eintragen von 25 Grm. Paraxylol in 150 Grm. rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1·51). Umständliche Trennung durch Alkohol, Aether und mechanisches Auslesen.

Lange, gelbe, glasglänzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind und bei 147 bis 148° schmelzen (111).

Die Constitution der 3 isomeren Dinitro-p-Xylole wurde von LELLMANN ermittelt (111).

2-3-5-Trinitro-p-Xylol, $C_6H\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NO_2}\cdot \underset{3}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}\cdot \underset{5}{NO_2}$. Wird erhalten durch 16 stündiges Erwärmen von 20 Grm. Paraxylol, 80 Grm. rauchender Salpetersäure und 120 Grm. Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln, welche bei 137° schmelzen (108). Schmilzt aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt bei 139 bis 140° (109). Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht Dinitroparaxylidin, $C_6H\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NH_2}\cdot \underset{3}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}\cdot \underset{5}{NO_2}$ (109).

Chlornitroxylole, Bromnitroxylole.

ω_2-Dichlor-Nitroxylol, $C_6H_3\cdot NO_2\cdot \underset{1\cdot 4}{(CH_2Cl)_2}$. Bildet sich beim Lösen von ω_2-Dichlor-p-Xylol, $C_6H_4\cdot \underset{1\cdot 4}{(CH_2Cl)_2}$, in rauchender Salpetersäure. Kleine, bei 45° schmelzende Blättchen, welche in Aether leicht löslich sind (110).

2-5-Dichlor-Dinitro-p-Xylol, $C_6\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{Cl}\cdot \underset{3}{NO_2}\cdot \underset{4}{CH_3}\cdot \underset{5}{Cl}\cdot \underset{6}{NO_2}$. Aus 2-5-Dichlor-p-Xylol und Salpeterschwefelsäure. Kleine, bei 225° schmelzende Nadeln, welche selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind (49).

Dibrom-Nitro-p-Xylol, $C_6H\cdot(CH_3)_2Br_2\cdot NO_2$. Bildet sich aus Dibrom-p-Xylol beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure. Lange, bei 111 bis 112° schmelzende Nadeln (65).

Chlor-Brom-Nitro-p-Xylol, $C_6H\cdot(CH_3)_2Cl\cdot Br\cdot NO_2$. Chlorbrom-p-Xylol wird mit der 5fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure versetzt und die Reaction durch Erwärmen eingeleitet. Krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 99·5° schmelzenden Nadeln, welche leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich sind. Anilin oder alkoholisches Ammoniak sind selbst bei 300° ohne Einwirkung (78).

Chlor-Brom-Dinitro-p-Xylol, $C_6\cdot(CH_3)_2Cl\cdot Br\cdot(NO_2)_2$. Entsteht aus der zuletzt beschriebenen Verbindung durch Erhitzen mit der 5 bis 6fachen Menge rauchender Salpetersäure. Kleine Krystalle (aus Benzol), welche bei 245° (uncorr.) schmelzen. Fast unlöslich in Aether und Alkohol, wenig in kochendem Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol. Anilin wirkt bei 270° nicht ein (78).

Sulfonsäuren.

Derivate des o-Xylols.

Monosulfonsäuren.

1. v-Xylolsulfonsäure, $C_6H_3\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{CH_3}\cdot \underset{3}{SO_3H}$. Durch Behandlung des Natriumsalzes der Chlorxylolsulfonsäure, $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{CH_3}\cdot \underset{3}{Cl}\cdot \underset{6}{SO_3H}$, mit Natriumamalgam erhalten (30).

Amid, $C_8H_9SO_2NH_2$. Kleine Krystallkörner (aus Alkohol) Schmp. 165° (30).

2. a-Xylolsulfonsäure, $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$, $C_6H_3\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{CH_3}\cdot \underset{4}{SO_3H}$. Entsteht beim Auflösen von o-Xylol in mässig erwärmter Schwefelsäure, und zwar bildet sich nur diese eine Sulfosäure (20, 115). Aus 5-Chlor-1-2-Xylol-4-Sulfonsäure durch Natriumamalgam (30). — Krystallisirt aus verdünnter schwefelsäurehaltiger Lösung in langen, rechtwinkligen Tafeln oder derben, flachen Prismen. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat bildet sich Paraxylylsäure, $C_6H_3\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot COOH$ (1:2:4) (115). Durch Einwirkung von Brom und Salzsäure bei ca. 40° entstehen: Monobrom-o-Xylol, $C_6H_3\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot Br$ (1:2:4), Dibrom-o-Xylol, $C_6H_2\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot Br\cdot Br$ (1:2:4:5) und zwei Brom-o-Xylolsulfonsäuren (69).

Natriumsalz, $C_8H_9SO_3Na + 5H_2O$. Zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Scheidet sich aus einer ziemlich concentrirten Lösung in flachen Prismen ab, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verwittern (20, 115).

Bariumsalz, $(C_8H_9SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Grosse, perlmutterglänzende, rhombische Krystallblätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5·8 Thle., bei 100° 33·6 Thle. des krystallisirten Salzes (20, 115).

Orthoxylolsulfochlorid, $C_8H_9\cdot SO_2Cl$. Entsteht sofort als feste Masse beim Zusammenreiben des entwässerten Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid. Krystallisirt aus Aether in grossen, prismatischen, bei 51 bis 52° schmelzenden Krystallen (20, 115).

Orthoxylolsulfamid, $C_8H_9\cdot SO_2NH_2$. Grosse, prismatische Krystalle (aus Alkohol), welche bei 144° schmelzen (20, 115).

1-2-Xylol-4.6(?)-Disulfonsäure, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2(SO_3H)_2$. Das Chlorid dieser Säure entsteht bei 3 bis 4stündigem Erwärmen des trockenen Bariumsalzes der o-Xylol-4-Sulfonsäure mit Chlorschwefelsäure auf 150°. Die durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser erhaltene Säure krystallisirt nicht (116).

Kaliumsalz, $C_8H_8(SO_3K)_2 + H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Dioxyorthoxylol, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2(OH)_2$ (116).

Bariumsalz, $C_8H_8(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ (116).

Bleisalz, $C_8H_8(SO_3)_2Pb + 3H_2O$. Grosse Prismen (116).

Chlorid, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2(SO_2Cl)_2$. Grosse Prismen, welche sich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen und bei 79° schmelzen (116).

Amid, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)_2$. Kleine undeutliche, bei 239° schmelzende Krystalle (116).

Chlorxylolsulfonsäuren, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3H$. Rohes Chlor-o-Xylol (3-Chlor und 4-Chlor-o-Xylol enthaltend), wie es durch Einleiten von Chlor in o-Xylol bei Gegenwart von Jod oder Eisen erhalten wird und welches bei 190 bis 192° siedet, wird mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Es entstehen 2 Sulfonsäuren, welche durch die Bariumsalze getrennt werden können. Zuerst krystallisirt das auch in der Hitze sehr schwer lösliche Bariumsalz der 6-Chlor-1·2-Xylol-3-Sulfonsäure aus, dann das namentlich in der Hitze viel leichter lösliche der 5-Chlor-1·2-Xylol-4-Sulfonsäure (30, 117).

1.) 6-Chlor-1·2-Xylol-3-Sulfonsäure, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3H + 2H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen, prismatischen Nädelchen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Löst sich in 23 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und wird in der Wärme auch von verdünntem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen. Mit Natriumamalgam entsteht 1·2-Xylol-3-Sulfonsäure; beim Erwärmen mit Salzsäure oder durch überhitzten Wasserdampf und Schwefelsäure bildet sich v-Chlor-o-Xylol (30, 117).

Natriumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3Na + H_2O$. Grosse, perlmutterglänzende Blätter (30).

Kaliumsalz, Blätter ohne Krystallwasser.

Bariumsalz, $[C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3]_2Ba + H_2O$. Sehr schwer löslich, selbst in heissem Wasser; dünne, glänzende Blättchen (30, 117).

Amid, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_2NH_2$. Scheidet sich aus siedendem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in langen Prismen ab. Schmp. 199° (30).

2.) 5-Chlor-1·2-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3H + 5H_2O$. Grosse, perlmutterglänzende Blätter (aus concentrirter Lösung) oder lange, farblose Nadeln (aus verdünnter Lösung), welche an der Luft schnell verwittern. Löslich in etwa 12 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur; ziemlich löslich in heissem, verdünntem Alkohol. Wird durch Natriumamalgam in 1·2-Xylol-4-Sulfonsäure übergeführt. Bei Einwirkung von Salzsäure oder überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure resultirt unter Abspaltung der Sulfogruppe 4-Chlor-o-Xylol (30, 117).

Natriumsalz, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_3Na + 5H_2O$. Glasglänzende Nadeln oder flache Prismen; letztere verwittern leicht an der Luft (30).

Kaliumsalz: Kurze, glasglänzende Nadeln; wasserfrei (30).

Bariumsalz $[C_6H_2\cdot(CH_3)_2Cl\cdot SO_3]_2Ba + 4H_2O$. Lange, an der Luft verwitternde Nadeln, welche leicht löslich in heissem Wasser sind, viel schwerer in kaltem 30, 117).

Amid, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot Cl\cdot SO_2NH_2$. Krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln, aus heissem Alkohol in langen, verfilzten Nadeln. Schmp. 207° (30).

Bromxylolsulfonsäuren, $C_8H_9BrSO_3$.

1.) 5-Brom-1, 2-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot Br\cdot SO_3H + xH_2O$. Aus 4-Brom-o-Xylol beim Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure. — Langstrahlig krystallisirte Masse, welche sehr leicht löslich in Wasser ist, sehr schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht 1, 2-Xylol-4-Sulfonsäure. (118).

Natriumsalz, $C_8H_8\cdot Br\cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, oft mehr als fingerlange Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich sind (118).

Kaliumsalz, $C_8H_8\cdot Br\cdot SO_3K + H_2O$. Glasglänzende Prismen (118).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Lange, derbe, harte, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem viel leichter lösliche Prismen (118).

Amid, $C_8H_8Br \cdot SO_2NH_2$. Lange, seideglänzende, bei 213° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem mässig leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind (118).

2.) $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{Br} \cdot \underset{4}{SO_3H}$ oder $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{4}{SO_3H} \cdot \underset{6}{Br}$. Aus 1.2-Xylol-4-Sulfonsäure durch Einwirkung von Brom in Salzsäure (69).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln (69).

Amid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2NH_2$. Derbe Nadeln, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei 186·5° schmelzen (69).

Derivate des m-Xylols.

Monosulfonsäuren.

Wird Metaxylol in Schwefelsäure gelöst, so entsteht ein Gemisch von zwei Sulfonsäuren. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Hauptprodukt der Reaction, die 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure in grossen, wasserhaltigen Krystallen ab, während die in untergeordneter Menge entstandene 1-3-Xylol-2-Sulfonsäure in Lösung bleibt (119, 20, 115).

1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$. Bildet, aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, grosse Blätter oder lange, flache Prismen. —

Schmilzt man das Kaliumsalz mit Natriumformiat, so entsteht Xylylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ (1:3:4) (115). Einwirkung von Brom (120).

Natriumsalz, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3Na$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Alkohol in silberglänzenden Blättern (115).

Bariumsalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$. Kleine, rhombische Blättchen (115).

Zinksalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Zn + 9H_2O$. Sehr leicht löslich; krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln oder in langen, rhombischen Prismen (115).

Kupfersalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$. Grosse, hellbraune, rhombische Tafeln (115).

Chlorid, $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$. Aus dem Natriumsalz durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid und Waschen mit Wasser. Erstarrt in der Kälte zu einer strahligen Masse oder zu Prismen, welche bei 34° schmelzen (115).

Amid, $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$. Krystallisirt aus Wasser in langen, spiessigen Nadeln und schmilzt bei 137° (115).

(v-)1-3Xylol-2-Sulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$. Wurde nicht rein dargestellt. — Das Kaliumsalz giebt beim Erhitzen mit Natriumformiat eine Xylylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ (1:3:2) (115). Bromderivate (64). Die Salze sind im Allgemeinen leichter löslich und weniger gut krystallisirbar, als die der 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure.

Kaliumsalz, $C_8H_9 \cdot SO_3K$. Kleine, seideglänzende Schuppen (115).

Bariumsalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$. Mikroskopische, sternförmig vereinigte Nadeln (115).

Kupfersalz. Wasserhaltige, hellbraune Nadeln (115).

Chlorid, $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$. Bei 0° sehr dickflüssige, nicht erstarrende, ölige Flüssigkeit. Liefert mit Ammoniak das

Amid, $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$. Nadeln, welche bei 95 bis 96° schmelzen (115).

Disulfonsäuren, $C_8H_{10}S_2O_6$.

1.) 1-3-Xylol-2-4-Disulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)_2$. Reines m-Xylol wird mit der 4fachen Menge rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf 150° erhitzt (121); aus 1, 3-Xylol-4-Sulfonsäure oder neben 1-3-Xylol-2-5-Disulfonsäure aus 1-3-Xylol-2-Sulfonsäure und Chlorschwefelsäure bei 150° (116).

Feine Nadeln, welche sehr leicht löslich und zerfliesslich sind (116).

Natriumsalz, $C_8H_8(SO_3Na)_2 + 3H_2O$. Kleine, schuppige Krystalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht 2-4-Dioxy-1-3-Xylol (116, 121).

Kaliumsalz, $C_8H_8(SO_3K)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich (116).

Ammoniumsalz, $C_8H_8(SO_3NH_4)_2$. Vierseitige Tafeln (116).

Bariumsalz, $C_8H_8(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (116).

Bleisalz, $C_8H_8(SO_3)_2Pb + 3H_2O$. Undeutlich krystallinisch (116).

Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalz sind leicht löslich und krystallisiren schlecht.

Kupfersalz: Gummiartige Masse (116).

Diäthylester, $C_8H_8(SO_3C_2H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Natriumäthylat. Glänzende Blättchen; beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (116).

Chlorid, $C_8H_8(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt aus Aether in nadelförmigen, bei 129° schmelzenden Krystallen. Ziemlich leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat entsteht 2-4-Dioxy-1-3-Xylol; mit Phosphorpentachlorid bei 180° 2-4-Dichlor-1-3-Xylol (116, 121).

Amid, $C_8H_8(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Aus dem Chlorid und Ammoniak. Krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln. Schmp. 249° (116, 121).

Aethylamid, $C_8H_8(SO_2 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Aethylamin. Seideglänzende, bei 135° schmelzende Nadeln (aus Wasser) (121).

2.) 1-3-Xylol-2, 5-Disulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)_2$. Entsteht in kleiner Menge neben 1-3-Xylol-2-4-Disulfonsäure aus 1-3-Xylol-2-Sulfonsäure und Chlorschwefelsäure bei 150°. — Nädelchen (116).

Kalium-, Barium- und Bleisalz sind leicht löslich und krystallisiren schlecht.

Chlorid, $C_8H_8(SO_2Cl)_2$. Braun gefärbtes, dickflüssiges Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Leichter löslich in Aether, als das Chlorid der isomeren Disulfonsäure (116).

Amid, $C_8H_8(SO_2NH_2)_2$. Krystallisirt undeutlich. Schmp. ca. 210° (116).

6-Chlor-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot Cl \cdot SO_3H$. Aus 4-Chlor-m-Xylol und schwach rauchender Schwefelsäure (43, 122, 123). — Durch Behandlung mit Natriumamalgam entsteht 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure.

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot Cl \cdot SO_3Na + H_2O$. Lange, feine Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind (43).

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot Cl \cdot SO_3K + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $[C_8H_8 \cdot Cl \cdot SO_3]_2Ba$. Kleine, sechsseitige oder rhombische Tafeln, welche in der Kälte sehr schwer löslich sind (43).

Amid, $C_8H_8 \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Harte, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 195° (43).

6-Chlor-1-3-Xylol-2-4-Disulfonsäure, $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot Cl \cdot (SO_3H)_2$. Wird erhalten aus 4-Chlor-m-Xylol bei der Einwirkung von rauchender krystallisirter Schwefelsäure unter Erwärmen. — Die Säure und ihre Salze krystallisiren schlecht (121).

Chlorid, $C_8H_7 \cdot Cl(SO_2Cl)_2$. Weisse Nadeln (aus Aether), die bei 155° schmelzen (121).

Amid, $C_8H_7 \cdot Cl(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Bildet aus heissem Wasser krystallisirt seideglänzende, bei 270° schmelzende Nadeln (121).

Dichlor-m-Xylolsulfonsäuren, $C_8H_8Cl_2SO_3$.

1.) 4-6-Dichlor-1-3-Xylol-2-Sulfonsäure, $C_6H \cdot Cl_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Aus 4-6-Dichlor-1-3-Xylol und Schwefelsäurechlorhydrin (47).

Natriumsalz (dünne Blättchen) und Kaliumsalz (weiche Nadeln) sind in Wasser leicht löslich.

Barium- und Calciumsalz: Glänzende Blättchen, welche nur in viel heissem Wasser löslich sind.

Amid. Krystallisirt aus wenig Alkohol in sehr kleinen Blättchen, welche über 250° unter Zersetzung schmelzen (47).

2.) 2-6-Dichlor-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H \cdot Cl_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Aus 2-4-Dichlor-1-3-Xylol und Schwefelsäurechlorhydrin (47).

Kalium- und Natriumsalz krystallisiren aus heissem Wasser in weichen, glänzenden Nädelchen; in Wasser sehr schwer löslich.

Barium- und Calciumsalz: Zarte, glänzende, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

Amid. Kleine Blättchen (aus Alkohol), welche erst über 300° unter Zersetzung schmelzen (47).

Brom-m-Xylolsulfonsäuren, $C_8H_9BrSO_3$, $C_6H_2 \cdot Br \cdot (CH_3)_2SO_3H$.

1.) 4-Brom-1-3-Xylol-2-Sulfonsäure. Das Amid dieser Säure entsteht durch Reduction des Amids der 4-6-Dibrom-1-3-Xylol-2-Sulfonsäure mit Natriumamalgam in alkoholisch-ätherischer Lösung krystallisirt und aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in Nadeln, welche bei 161° schmelzen. Es geht durch weitere Reduction in 1-3-Xylol-2-Sulfamid über (124).

2.) 6-Brom-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3H + 2H_2O$.

Entsteht 1. Aus dem Bariumsalz der 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure und Brom in verdünnter Lösung (120). 2. Aus 4-Brom-1-3-Xylol und rauchender Schwefelsäure (120). 3. Aus der m-Xylidinsulfonsäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (Erhitzen der Diazoverbindung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure) (125, 126).

Krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in farblosen Blättchen, welche in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind, weniger in absolutem Alkohol.

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3Na + H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (120).

Kaliumsalz. Farblose, dünne Prismen (125).

Ammoniumsalz, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3 \cdot NH_4 + H_2O$. Seideglänzende lange Nadeln (120).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. Blättchen oder Schuppen, die auch in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind (125, 126).

Zinksalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Zn + 9H_2O$. Lange, rhombische Prismen (120).

Kupfersalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Cu + 7H_2O$. In Wasser leicht lösliche, grünlich-weisse Schuppen (120).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2Cl$. Aus dem entwässerten Natriumsalz und Phosphorpentachlorid. Grosse, wasserhelle Prismen (aus Petroläther), welche in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 61° (125, 120).

Amid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid und Ammoniak. Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol), welche bei 194° (120, 125), 189—190° (126) schmelzen. In Aether leicht, in Wasser fast nicht löslich.

3.) 6-Brom-1-3-Xylol-2-4-Disulfonsäure, $C_6H(CH_3)_2 \cdot Br \cdot (SO_3H)_2$. Durch Erwärmen von 4-Brom-1-3-Xylol mit rauchender krystallisirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gewonnen. Durch Reduction (des Natriumsalzes) mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht 1-3-Xylol-2-4-Disulfonsäure. Die Salze krystallisiren schlecht (121).

Chlorid, $C_8H_7Br(SO_2Cl)_2$. Weisse, säulenförmige Krystalle (aus Aether) vom Schmelzpunkt 160° (121).

Amid, $C_8H_7Br(SO_2 \cdot NH_2)_2$. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 265° schmelzen (121).

Dibromxylolsulfonsäuren, $C_8H_8Br_2SO_3$, $C_6H \cdot Br_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$.

1.) 4-6-Dibrom-1-3-Xylol-2-Sulfonsäure. 4-6-Dibrom-m-Xylol wird in rauchender Schwefelsäure bei 70 bis 80° gelöst. Auf Zusatz von Wasser

fällt die Säure aus und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser silberglänzende Blättchen, welche bei 165° unter theilweiser Zersetzung schmelzen (124).

Natriumsalz, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind (124).

Bariumsalz, $(C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_3)_2Ba$. Undeutlich krystallinische Krusten; in Wasser sehr schwer löslich (124).

Chlorid, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_2Cl$. Farblose, rhombische Blättchen, die bei 107° schmelzen (124).

Amid, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_2NH_2$. Feine, wollig verfilzte Nadeln, welche in absolutem Alkohol unlöslich sind. Schmp. 220°. Zersetzt sich bei ca. 230° (124).

2.) 2-6-Dibrom-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure. Aus 2-6-Dibrom-m-Xylol und Schwefelsäurechlorhydrin. Die freie Säure ist nicht dargestellt (70).

Natriumsalz, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_3Na + H_2O$. Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich sind (70).

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_3K + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen (70).

Bariumsalz, $(C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_3)_2Ba$. Krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Prismen (70).

Amid, $C_8H_7 \cdot Br_2 \cdot SO_2NH_2$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die über 300° unter Zersetzung schmelzen (70).

6-Jod-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H_2 \cdot J \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Entsteht neben 4-6-Dijod-m-Xylol (welches sich ausscheidet), wenn 4-Jod-m-Xylol 4 bis 6 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der 3- bis 4fachen Menge concentrirter Schwefelsäure behandelt wird (84, 85, 86). Durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak bildet sich 1, 3-Xylol-4-Sulfonsäure (85).

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot J \cdot SO_3Na + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen (86).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot J \cdot SO_3)_2Ba$. Kleine, glänzende Nadeln (84).

Chlorid. Derbe Krystalle (aus Aether) vom Schmp. 74° (86).

Amid. Krystallisirt aus Weingeist in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln. Schmelzpunkt 176° (86).

Anilid. Feine, weisse, an der Luft roth werdende Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 153° (86).

Dijodxylol-4-Sulfonsäure, $C_6HJ_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Wird erhalten durch Einwirkung der 3- bis 4fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 4-6-Dijod-m-Xylol neben Tetrajodxylol, welches ausfällt. Liefert mit Zinkstaub und Ammoniak 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure (86).

Natriumsalz, $C_8H_7 \cdot J_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$. Nadeln (86).

Bariumsalz, $(C_8H_7 \cdot J_2 \cdot SO_3)_2Ba$. Aus der Natriumsalzlösung und Chlorbarium. Mikroskopische Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (86).

Chlorid. Derbe Krystalle (aus Aether). Schmp. 85 bis 87° (86).

Amid. Bei 242 bis 245° schmelzende, feine Nadeln, die auch in heissem Alkohol schwer löslich sind (86).

Nitroxylolsulfonsäuren, $C_8H_9NSO_5$, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$. Wird 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure möglichst langsam und bei niedriger Temperatur in die dreifache Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure eingetragen, so entsteht ein Gemenge von drei Nitroxylolsulfonsäuren. Nach mehreren Tagen hat sich die 6-Nitroxylolsulfonsäure in grossen Nadeln ausgeschieden. Die in Lösung befindlichen Säuren werden, nach Entfernung der Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser, mittelst Bariumcarbonat in die Bariumsalze über-

geführt. Es krystallisirt zuerst das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Bariumsalz der 2-Nitroxylolsulfonsäure aus, während das leicht lösliche Salz der 5-Nitroxylolsulfonsäure in der Mutterlauge bleibt und daraus gewonnen werden kann. Aus den Bariumsalzen werden durch Schwefelsäure die freien Säuren abgespalten (127).

1.) 2-Nitro-1·3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_8H_9NSO_5 + H_2O$. Kleine, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen. Die durch Erwärmen auf 100° vom Krystallwasser befreite Säure schmilzt bei 144° (uncorr.). Krystallisirt aus Schwefelsäure in wasserfreien, blättrigen Krystallen. Löslich in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und Chloroform (127).

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Na + H_2O$. Grosse, farblose Krystallblättchen (127).

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Blättchen (127).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba$. Quadratcentimetergrosse, glänzende Blättchen, welche auch in kochendem Wasser schwer löslich sind (127).

Calcium- und Bleisalz. Wasserfreie und in Wasser schwer lösliche Blättchen (127).

Kupfersalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Cu + 2H_2O$. Blaue Tafeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind (127).

Silbersalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, weisse, in trockenem Zustande lichtbeständige Blättchen (127).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2Cl$. Grosse, farblose Säulen, welche bei 96° (uncorr.) schmelzen (127).

Amid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$. Farblose Nadeln oder Säulen. Schmp. 172°. Leicht löslich in Aether und Alkohol (127).

2.) 5-Nitro-1·3-Xylol-4-Sulfonsäure. Krystallisirt aus Salpetersäure (durch Verdunsten der Lösung im Exsiccator) in farblosen Blättchen, welche sehr hygroskopisch sind und bei ca. 95 bis 100° schmelzen. — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich (127).

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Na + H_2O$. Kleine Nädelchen (127).

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$. Kleine, rosettenförmig gruppirte Blättchen (127).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt aus der alkoholisch wässrigen Lösung in feinen Nädelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind (127).

Calciumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca + 6H_2O$. Feine, weisse, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (127).

Bleisalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$. Kleine, farblose Blättchen (127).

Kupfersalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$. Feine, blassgrüne Nädelchen; ausserordentlich leicht löslich in kaltem Wasser (127).

Silbersalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Ag + H_2O$. Aus dem Bariumsalz und Silbersulfat. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (127).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2Cl$. Farblose, blättrige Kryställchen, die in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich sind und bei 97° schmelzen (127).

Amid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Nädelchen, die in Aether leicht löslich sind. Schmp. 108° (uncorr.) (127).

3.) 6-Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure. Darstellung s. oben.

Dieselbe Säure wurde erhalten aus 4-Nitro-m-Xylol und rauchender Schwefelsäure (97), sowie durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf 1-3·Xylol-4-Sulfonsäure (97, 128). Grosse Nadeln oder Säulen, Schmp. 132° (127, 128). Krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in wasserfreien Nadeln, die bei 122° schmelzen (97). Hygroskopisch.

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$ (128) $+ H_2O$ (97). Hellgelbe Nadeln.

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$. Lange, gelbliche Nadeln (128).

Ammoniumsalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3NH_4$. Weisse Nadeln (128).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Lange, weisse Nadeln (128).

Calciumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca + 6H_2O$. Glasglänzende Prismen von schwach gelblicher Farbe, welche an der Luft verwittern. Löst sich bei 18·5° in 16 Thln. Wasser (97, 128).

Magnesiumsalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Mg + 9H_2O$. Achteckige Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind (97).

Bleisalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb + 4H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Blättchen (128).

Kupfersalz, $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$. Aus dem Bariumsalz und Kupfersulfat. Krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in dünnen grünen Tafeln (127).

Silbersalz, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Ag$. Kleine, weisse Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind (127).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2Cl$. Grosse, farblose Krystalle. Schmp. 98° (128).

Amid, $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_2NH_2$. Nadeln. Schmp. 179° (128), 187° (127).

Dinitroxylolsulfonsäuren, $C_8H_8N_2SO_7$, $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot SO_3H$.

1.) 2-6-Dinitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure. Entsteht aus 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure bei 14tägigem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure (129) oder schneller durch Eintragen der Sulfonsäure (1 Thl.) in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Schwefelsäure. Bildet sich ferner durch Nitriren von 6-Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure und 2-Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure (127).

Die Säure bildet eine hygroskopische, leicht schmelzende Krystallmasse.

Natriumsalz, $C_8H_7(NO_2)_2 \cdot SO_3Na + H_2O$. Farblose, mässig leicht lösliche Blättchen (127).

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot (NO_2)_2 \cdot SO_3K$. Weisse Prismen (129).

Bariumsalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Ba$. Krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser in weissen, meist büschelförmig vereinigten, schwerlöslichen Nadeln, oder mit 2 Mol. in Blättchen (127, 129).

Calciumsalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (127).

Bleisalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Pb + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche, abgestumpfte Prismen (129).

Kupfersalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blaugrüne Tafeln; in Wasser ziemlich leicht löslich (127).

Chlorid, $C_8H_7(NO_2)_2SO_2Cl$. Krystallisirt aus Aether oder Benzol in grossen, gelben Säulen. Schmp. 123° (127, 129).

Amid, $C_8H_7(NO_2)_2SO_2NH_2$. Weisse, seideglänzende Prismen. Schmp. 193° (127, 129).

2.) 5-6-Dinitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure. Bildet sich neben 2-6-Dinitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, wenn die Lösung von 1 Thl. 1-3-Xylol-4-Sulfonsäure in dem gleichen bis doppelten Gewicht Eisessig mit einer Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure, 1 Thl. rauchender Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Thl. Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Entwicklung rother Dämpfe nachlässt. Das Reactionsprodukt dampft man zur Entfernung der Salpetersäure wiederholt mit Wasser ein und sättigt mit Baryt. Es krystallisirt zuerst das schwer lösliche Bariumsalz der 2-6-Dinitro-Xylolsulfonsäure aus. — Entsteht ferner aus 6-Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure und 5-Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure (127).

Natriumsalz, $C_8H_7(NO_2)_2SO_3Na + H_2O$. Farblose Nadeln (127).

Kaliumsalz, $C_8H_7(NO_2)_2SO_3K$. Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind (127).

Bariumsalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Ba$. Krystallisirt aus stark concentrirten, heissen Lösungen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in feinen Nadeln, beim langsamen Eindunsten verdünnter Lösungen in prismatischen Krystallen mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (127).

Calciumsalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Ca + 5H_2O$. Mikroskopische Nädelchen (127).

Bleisalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$. Schwach gelbliche Tafeln (127).

Kupfersalz, $[C_8H_7(NO_2)_2SO_3]_2Cu + 4H_2O$. Kleine, blassgrüne Blättchen (127).

Chlorid, $C_8H_7(NO_2)_2SO_2Cl$. Leicht löslich in Aether und Chloroform; scheidet sich daraus in undeutlichen Krystallen ab. Schmp. 117 bis 118° (127).

Amid, $C_8H_7(NO_2)_2SO_2NH_2$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Schmp. 158° (127).

6-Brom-2- (oder 5-) Nitro-1-3-Xylol-4-Sulfonsäure, $C_6H \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot SO_3H$. Aus der entsprechenden Nitroxylidinsulfonsäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (125). Farblose, rhombische Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot SO_3K + H_2O$. Gelbe Prismen, welche leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich sind; ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Bariumsalz, $(C_8H_7 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe, feine Nadeln, welche von Alkohol und heissem Wasser leicht aufgenommen werden (125).

Derivate des p-Xylols.

1, 4-Xylol-2-Sulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$. Entsteht, wenn man Paraxylol unter mässigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure löst (108, 20, 115). Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wird die Säure ausgefällt, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure grosse Blätter oder lange, flache Prismen (20, 115).

Natriumsalz, $C_8H_9 \cdot SO_3Na + H_2O$. Grosse, flache, gestreifte Prismen (20).

Kaliumsalz, $C_8H_9 \cdot SO_3K + H_2O$. Seideglänzende Blättchen, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und an trockner Luft verwittern (115, 108).

Bariumsalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Ba$. Harte Krusten, oder bei langsamem Erkalten der Lösung kleine, glänzende Krystallschuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2·27 Thle.; bei 100° 5·53 Thle. (20, 108).

Zinksalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Zn + 10H_2O$. Lange, feine, leicht verwitternde Nadeln (115).

Kupfersalz, $(C_8H_9 \cdot SO_3)_2Cu + 8H_2O$. Grosse, hellblaue, trikline Prismen, die leicht verwittern (115).

Chlorid, $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$. Grosse, flache Prismen, welche bei 24 bis 26° schmelzen (115).

Amid, $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$. Ist leicht in Alkohol, schwer in heissem Wasser löslich, aus welchem es in langen Nadeln krystallisirt (115). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Sulfamintoluylsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2 \cdot COOH$ (130).

1, 4-Xylol-2, ?-Disulfonsäure, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (SO_3H)_2$. Aus 1, 4-Xylol-2-Sulfonsäure und Chlorschwefelsäure (116); durch Behandlung des 1, 4-Xylol-2-Sulfonchlorids mit dem 4 bis 5fachen Volumen rauchender Schwefelsäure (131). — Nadeln, die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Bariumsalz. Wasserfrei (131) oder mit 3 Mol. H_2O krystallisirend (116).

Calciumsalz, $C_8H_8 \cdot S_2O_6Ca + 4H_2O$. Quadratische, in Wasser leicht lösliche Tafeln (131).

Magnesium- und Bleisalz: amorph (131).

Silbersalz, $C_8H_8 \cdot (SO_3Ag)_2$. Perlmutterglänzende Schüppchen (131).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot (SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Schwefelkohlenstoff und Aether) oder Tafeln (aus Petroläther). Schmp. 74 bis 75° (116) 72 bis 74° (131).

Amid, $C_8H_8 \cdot)SO_2NH_2)_2$. Feines, krystallinisches Pulver, welches unter theilweiser Zersetzung bei 294 bis 295° schmilzt. Durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhält man Disulfaminparatoluylsäure, $C_6H_2 \cdot (CH_3) \cdot (SO_2NH_2)_2 \cdot CO_2H$ (116, 131).

Chlor-p-Xylol-Sulfonsäure, $C_6H_2 \cdot Cl \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Wird aus Chlor-p-Xylol und rauchender Schwefelsäure erhalten. — Krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure (49).

Natriumsalz. Krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in ziemlich leicht löslichen Prismen (49).

Bariumsalz. Nadeln, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend; ziemlich schwer löslich in Wasser (49).

5-Brom-1, 4-Xylol-2-Sulfonsäure, $C_6H_2 \cdot Br \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Kann aus der entsprechenden Paraxylidinsulfonsäure dargestellt werden, durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Erhitzen mit Bromwasserstoff (126).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Kleine, weisse Blättchen (126).

Chlorid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2Cl$. Krystallisirt aus Benzol oder Ligroïn in kleinen, weissen, bei 77 bis 78° schmelzenden Prismen (126).

Amid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2NH_2$. Kleine, bei 200 bis 201° schmelzende Blättchen (aus Benzol oder Chloroform). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Benzol und Chloroform (126).

Wohl dieselbe Bromxylolsulfonsäure entsteht aus Monobromparaxylol beim Schütteln mit warmer, schwach rauchender Schwefelsäure; sie krystallisirt nach Zusatz von Wasser in perlmutterglänzenden Blättern oder flachen Nadeln (118).

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3Na + H_2O$. Lange, dünne Prismen oder rhombische sechsseitige Blätter (118).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba$. In heissem Wasser schwer löslich. Dünne, sechsseitige Blättchen oder kleine Prismen (118).

Amid, $C_8H_8 \cdot Br \cdot SO_2NH_2$. Flache, bei 206° schmelzende Prismen, welche in kaltem Weingeist schwer, in siedendem leicht löslich sind (118).

3, 6-Dibrom-1, 4-Xylol-2-Sulfonsäure, $C_6HBr_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot SO_3H$. Aus 2, 5-Dibrom-p-Xylol und Pyroschwefelsäure (mit 20 % SO_3) bei 80°. — Seideglänzende Nadeln, welche bei 151° unter Zersetzung schmelzen (178).

Natriumsalz. 1 Mol. Krystallwasser. Mikroskopische Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (178).

Bariumsalz. In Wasser sehr schwer lösliche Schuppen.

Chlorid, $C_8H_7Br_2 \cdot SO_2Cl$. Flache Nadeln (aus Ligroïn), welche bei 78 bis 79° schmelzen (178).

Amid, $C_8H_7Br \cdot {}_2SO_2NH_2$. Schmilzt bei 198° (178).

Xylolsulfinsäuren, $C_8H_{10}SO_2$, $C_6H_3(CH_3)_2.SO_2H$.

1. Orthoxylolsulfinsäure, 1, 2-Dimethylbenzol-4-Sulfinsäure. Grosse, dünne, seideglänzende Krystallblätter (aus Wasser). Schmp. 83° (251).

2. Metaxylolsulfinsäure, 1, 3-Dimethylbenzol-4-Sulfinsäure. Weiche, krystallinische Masse, welche bei ca. 50° schmilzt (251).

3. Paraxylolsulfinsäure, 1, 4-Dimethylbenzol-2-Sulfinsäure Krystallisirt aus Wasser in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 84 bis 85° (252).

Amidoxylole, $C_8H_{11}N$.

Xylidine, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_2$ und Xylylamine (Tolubenzylamine), $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH_2$.

Als Xylidin bezeichnete Cahours (243) die dem Anilin und Toluidin homologe Base, welche er aus dem zwischen 128 und 130° siedenden Kohlenwasserstoff des Holzgeistes erhielt. Später stellte Church (244) dieselbe aus bei 128° siedendem Steinkohlenxylol dar. Von beiden liegen nähere Mittheilungen über den Körper, welcher offenbar ein Gemisch von Toluidinen und Xylidinen war, nicht vor. Nach Deumelandt (245) siedet das aus Xylol vom Siedep. 140° erhaltene Xylidin bei 214 bis 216°. — Hofmann und Martius (246) isolirten aus hochsiedendem Anilinöl ein bei 212° destillirendes Amidoxylol, mit dem die durch Erhitzen von Paratoluidinchlorhydrat und Methylalkohol auf 300° erhaltene Base identisch war [a-Metaxylidin] (196). Die Existenz zweier

isomerer Xylidine wurde zuerst durch die Untersuchungen TAWILDAROW's (195) angedeutet. — Erst nachdem man die drei Xylole im reinen Zustand kannte, und daraus die 6 Nitroxylole dargestellt hatte, war man im Stande, auch die 6 Xylidine zu gewinnen.

Da schon das rohe Xylol des Steinkohlentheers aus 3 Kohlenwasserstoffen besteht, so ist das aus diesem Gemenge durch Nitriren und Reduction erhaltene rohe Xylidin kein einheitliches Product, sondern enthält wenigstens drei (wahrscheinlich mehr) isomere Amidoxylole.

Käufliches Xylidin enthielt neben a-Metaxylidin bis 25§ Paraxylidin (232). Das Handelsprodukt dient gegenwärtig als Ausgangsmaterial für rothe Azofarbstoffe z. B. Ponceau R. und Ponceau G. (Durch Combination von Xylidin mit Naphtolmonosulfonsäuren und Naphtoldisulfonsäuren). Die Verarbeitung von reinem Metaxylidin ist bei der Darstellung gewisser Azofarbstoffe von Vortheil, da das Para- und Ortho-Xylidin hierbei gelbstichigere Nuancen liefern. — Paraxylidin ist als Material für die Gewinnung von festem ψ-Cumidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ [1:2:4:5] (durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Methylalkohol) von Bedeutung.

Verfahren zur Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren.

1. 121 Kgrm. käufliches Xylidin werden durch 400 Kgrm. rauchende Schwefelsäure von 20§ SO_3 bei 80 bis 100° in Monosulfonsäuren übergeführt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die schwer lösliche Sulfonsäure des Metaxylidins krystallinisch ab. Die Mutterlaugen werden mit Kalk neutralisirt und durch Soda gefällt. Beim Eindampfen krystallisirt das Natriumsalz der Paraxylidinsulfonsäure in perlmutterglänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättern aus. (Die geringen Mengen noch vorhandener Metaxylidinsulfonsäure bleiben, da das Natriumsalz derselben ungemein leicht löslich ist, in den Mutterlaugen und Waschwässern zurück). — Die Sulfonsäuren können entweder als solche in der Farbenfabrikation verwandt werden oder in die zu Grunde liegenden Xylidine übergeführt werden: Paraxylidin entsteht aus paraxylidinsulfonsaurem Natrium durch trockne Destillation; Metaxylidin durch Erhitzen der m-Xylidinsulfonsäuren mit verdünnten Säuren auf höhere Temperatur (232, 247).

2. Die Methode beruht darauf, dass Metaxylidin mit Essigsäure ein schön krystallisirendes Salz erzeugt, während die übrigen Isomeren mit Essigsäure keine krystallisirbaren Salze geben. — 121 Grm. Xylidin (Handelsprodukt) werden mit 30 Grm. 100 proc. oder entsprechend mehr einer verdünnten Essigsäure versetzt. Nach 24 Stunden wird das ausgeschiedene essigsaure Metaxylidin durch Absaugen, Abpressen oder Schleudern getrennt. Das in den Mutterlaugen befindliche Paraxylidin kann mittelst Salzsäure als Chlorhydrat gewonnen werden (248, 249).

3. Gewinnung des v-Metaxylidins: cf. NÖLTING und PICK, Ber. 1888, pag. 3150 u. 3152.

Isomer mit den Xylidinen sind die in der Seitenkette amidirten Xylole (Xylylamine).

Derivate des o-(1, 2-)Xylols.

1. v-Orthoxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{NH_2}$. Entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrig-alkoholische Lösung von Dibromorthoxylidin, $C_6H \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot Br \cdot Br$[1:2:3:4:5] (179); aus 3-Nitro-1, 2-Xylol bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure (180).

Farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, welches unter 739 Millim. Druck bei 223° siedet und bei —15° noch nicht fest wird. Spec. Gew. bei 15° = 0·991. Liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Orthoxylochinon.

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl + H_2O$. Grosse, glänzende Blätter, welche schon unter 100° sublimiren (179, 180). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 11·2 Thle. (181).

Nitrat, $C_8H_{11}N\cdot HNO_3$. Wasserfreie, lange Nadeln (179). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6·6 Thle. (181).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$. Grosse, blättrige Krystalle (179). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 1·4 Thle. (181).

4, 5-Dibromorthoxylidin, $C_6H\cdot(CH_3)_2\cdot NH_2\cdot Br_2$. Aus 3-Nitro-4, 5-Dibromorthoxylol durch Erhitzen mit Eisen und Essigsäure gewonnen und durch Destillation im Wasserdampfstrom abgeschieden. — Krystallisirt aus Alkohol, Aether und Eisessig, worin es leicht löslich ist, in farblosen, bei 103° schmelzenden Nadeln. Bildet mit Säuren keine Salze (179).

Nitroxylidine, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot NH_2\cdot NO_2$. 3 Grm. v-Orthoxylidin werden in 30 Grm. Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit einer Mischung von 1 Grm. Salpetersäure (80%) und 10 Grm. Schwefelsäure bei 0° nitrirt. Nach halbstündigem Stehen im Kältegemisch wird auf Eis gegossen, das entstandene Basengemisch durch Alkali in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden gelben und röthlichen Nadeln sind mechanisch zu trennen.

6-Nitroorthoxylidin. Hellgelbbraune, lange Nadeln, welche bei 114° schmelzen (182).

4-Nitroorthoxylidin. Röthliche, bei 64 bis 65° schmelzende Nadeln (182).

Methylorthoxylidin, $C_9H_{13}N$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot NH\cdot(CH_3)$. Acetylmethylxylidin (s. u.) wird 15 Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Thl. Wasser am Rückflusskühler gekocht; Reinigung mit Hilfe der Nitrosoverbindung. —

Blassgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches bei 222 bis 223° siedet (183).

Chlorhydrat, $C_9H_{13}N\cdot HCl$. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Aether und einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure in feinen, weissen Nadeln ab (183).

Sulfat, $(C_9H_{13}N)_2\cdot H_2SO_4$. In ähnlicher Weise erhalten (183).

Platindoppelsalz, $(C_9H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol (183).

6-(p-)Nitrosomethylorthoxylidin, $C_9H_{12}N_2O$, $(NO)\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot NH(CH_3)$.

Darstellung: Methylorthoxylidin wird in salzsaurer Lösung unter Eiswasserkühlung mit einer concentrirten Auflösung von Natriumnitrit so lange versetzt, als noch Ausscheidung von Oeltröpfchen stattfindet. Das entstandene Nitrosamin wird mit Aether extrahirt, durch Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdunstet. Die alkoholische Lösung des Rückstandes, mit der doppelten Menge absoluten Aethers vermischt, färbt sich — indem Umlagerung eintritt (Wanderung der NO-Gruppe in den Kern) — auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure braunroth. Aus dem nach einigen Stunden abgeschiedenen Krystallbrei von salzsaurem p-Nitrosomethylorthoxylidin kann durch Natriumcarbonat die freie Base erhalten werden (183).

Krystallisirt aus 80proc. Alkohol in grünen stahlglänzenden Nadeln, welche bei 160 bis 161° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind (183).

Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2O\cdot HCl$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (183).

Dimethylorthoxylidin, $C_{10}H_{15}N$, $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$. 3 Grm. Orthoxylidinchlorhydrat werden mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt und dann mit Jodmethyl am Rückflusskühler 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nachdem alkalisch gemacht ist, wird im Dampfstrom destillirt: Dimethylxylidin geht über, Trimethylxylidinammoniumjodid bleibt zurück —

Oel, welches bei 199 bis 200° siedet (183).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$. Krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind (183).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln (183).

Trimethylxylidinammoniumjodid, $C_{11}H_{18}NJ$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N \cdot (CH_3)_3J$. Darstellung siehe Dimethylxylidin.

Weisse Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Natronlauge schwer löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, in Jodmethyl und Dimethylxylidin (183).

Aethylorthoxylidin, $C_{10}H_{15}N$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH(C_2H_5)$. Aus Acetyläthylxylidin (s. u.) bei anhaltendem Kochen mit Schwefelsäure. — Siedet bei 227 bis 228° und erstarrt noch nicht bei —16° (183).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$. Krystalle (183).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ (183).

6-(p-)Nitrosoäthylorthoxylidin, $C_{10}H_{14}N_2O$; $(NO) \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Wie das 6-Nitrosomethylxylidin darzustellen. Krystallisirt aus 80proc. Alkohol in grünen Blättchen mit blauem Reflex. Schmp. 123 bis 124° (183).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2O \cdot HCl$. Feine, gelbe Nadeln (183).

Acetxylid, $C_{10}H_{13}NO$; $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$. Aus o-Xylidin und Eisessig. Lange, feine, bei 131° (179), 134° (180) schmelzende Nadeln. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether und siedendem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer löslich.

Acetylmethylorthoxylidin, Acetmethylxylid, $C_{11}H_{15}NO$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_2H_3O$.

Darstellung: Getrocknetes Acetylxylidin wird mit 6 bis 7 Thln. Xylol (über Natrium destillirt) und der berechneten Menge Natrium 2 bis 3 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die zur Umsetzung mit Natrium nothwendige Quantität Jodmethyl zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltriren vom Jodnatrium kann die Verbindung dem Xylol durch Ausschütteln mit warmer concentrirter Salzsäure entzogen und aus dieser durch Natronlauge wieder abgeschieden werden (183).

Krystalle (aus Ligroïn) von campherartigem Geruch, welche bei 75° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure und alkoholischem Kali nicht verseift; langsam durch Schwefelsäure (183).

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{15}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln (183).

Goldsalz, $(C_{11}H_{15}NO)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unzersetzt bei 173° (183).

Acetyläthylorthoxylidin, Acetäthylxylid, $C_{12}H_{17}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_3O$. Gelbliches Oel, welches bei — 18° noch nicht fest wird und bei etwa 268° siedet (183).

2. a-Orthoxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \underset{4}{NH_2}$. Darzustellen aus 4-Nitro-1·2-Xylol durch Reduction mittelst Eisen und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure (184); durch Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methylalkohol auf 250 bis 300° unter Druck (185). Entsteht (?) aus a-Orthoxylenol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot OH(1:2:4)$, bei 40stündigem Erhitzen mit Bromzinkammoniak und Bromammonium auf 300 bis 310° (186).

Schmilzt bei 49° und siedet bei 226°; spec. Gew. bei 17·5° = 1·0755. Von kaltem Wasser wird es wenig, von heissem reichlicher, von Alkohol und Aether sehr leicht, von Petroläther ziemlich leicht gelöst. Bei schnellem Erstarren oder bei schneller Abscheidung aus seinen Lösungen bildet es durchsichtige, glasglänzende, rautenförmige Tafeln, während man es bei langsamem Erstarren oder beim Verdunsten seiner Petroleumätherlösung in grossen, derben, monoklinen

Krystallen erhält. — Die reine Verbindung wird durch Luft und Licht nicht verändert. Ihre wässrige Lösung wird von Chlorkalk nicht gefärbt; die Lösungen der Salze färben Fichtenholz intensiv gelb (184). — Beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Methylalkohol auf 300 bis 320° entsteht festes Pseudocumidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$(1:2:4:5) (180).

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl + H_2O$. Lange, sehr dünne Prismen, welche in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Sublimirt (184).

Nitrat, $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4 Thle. (181).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5·6 Thle. (181).

5-Chlor-1·2·4-Xylidin, $C_8H_{10}ClN$; $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot Cl \cdot NH_2$. Aus Acet-5-Chlorxylid durch Verseifen mit Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser in feinen, silberweiss schimmernden Blättchen von aromatischem Geruch. Schmp. 86°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Sublimirt (250).

Nitroxylidine, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$.

1·2·4-Xylidin (3 Grm.) wird in Schwefelsäure (30 Grm. von 66° Bé.) gelöst und bei 0° mit Salpeterschwefelsäure (1 Grm. Salpetersäure von 80% und 10 Grm. Schwefelsäure) nitrirt. Das Reactionsprodukt wird auf Eis gegossen, das Basengemisch durch Alkali in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt zunächst:

6-Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2$(1:2:4:6), in rothgelben, bei 136 bis 137° schmelzenden Nadeln aus (182).

3- (oder 5-)-Nitroxylidin. Scheidet sich aus der Mutterlauge in bräunlichen Nadeln ab. Schmp. ca. 80° (182).

Dixylylamin, $C_{16}H_{19}N$, $(C_8H_9)_2NH$. Aus a-Orthoxylenol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot OH$(1:2:4), beim Erhitzen mit Bromzinkammoniak und Bromammonium auf 300 bis 310°. — Schwach gelblich gefärbtes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, dickes Oel, welches nicht ganz unzersetzt bei 330 bis 345° siedet (186).

Formylxylid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHO$. Schmilzt bei ca. 52° (185).

Acetxylid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Aus a-Orthoxylidin durch Erhitzen mit Eisessig oder Eisessig und Acetylchlorid. Krystallisirt aus warmem, weingeisthaltigem Wasser in langen, dünnen, glasglänzenden Prismen, die bei 99° schmelzen. In Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich (184).

Acet-5-Chlorxylid, $C_{10}H_{12}ClNO$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot Cl \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Entsteht aus Chlor-o-xylyl-methylketoxim, $(CH_3)_2 \cdot Cl \cdot C_6H_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$, durch Umlagerung beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Bildet aus Alkohol oder heissem Wasser farblose, feine, prismatische Krystalle, die bei 154° schmelzen (250).

ω-Amido-o-Xylol, o-Xylylamin, o-Tolubenzylamin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_2}(NH_2)$. Entsteht aus o-Xylylphtalimid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2$, (erhalten durch Erwärmen von o-Xylylbromid mit Phtalimidkalium) bei zweistündigem Erhitzen mit der 3 bis 4fachen Menge roher Salzsäure auf 200° (187); in sehr geringer Ausbeute neben einer Base C_8H_9N durch Reduction von Phtalimid mit Natrium in amylalkoholischer Lösung (188); aus o-Tolunitril bei der Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol (189).

Farbloses, benzylaminartig riechendes Oel, welches unter 718 Millim. Druck bei 201°, unter 105 Millim. Druck bei 125° siedet (188). Siedep. 195°; corr. 199·5° (189). Zieht begierig Wasser und Kohlensäure an. In kaltem Wasser ist

es wenig, leichter in heissem löslich. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht o-Tolubenzylalkohol, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ (189).

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in durchsichtigen Nadeln; in Wasser sehr leicht löslich (187, 188).

Sulfat. Derbe, weisse, in Wasser leicht lösliche Prismen (187).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln (187).

Pikrat, $C_8H_{11}N$, $C_6H_2(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln, welche sich, ohne zu schmelzen, zwischen 205 nnd 220° zersetzen (187, 188).

Chlorxylylamin, $C_8H_{10}ClN$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_2Cl} \cdot \underset{2}{CH_2NH_2}$. Das Chlorhydrat $C_8H_{10}ClN \cdot HCl$ bildet sich bei der Spaltung von Chlorxylylenphtalimid, $ClCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2$ (aus 1 Mol. o-Xylylenchlorid und 1 Mol. Phtalimidkalium) mit Salzsäure bei 200° (187).

o-Thionylxylylamin, C_8H_9NSO, $C_6H_4(CH_3)CH_2 \cdot N:SO$. 1 Mol. o-Xylylamin wird in Benzollösung mit 1 Mol. Thionylchlorid versetzt und darauf so lange erhitzt, bis das zuerst ausgeschiedene Chlorhydrat verschwunden ist. — Hellbräunliches, aromatisch riechendes, sehr leicht zersetzliches Oel. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° entsteht o-Toluylaldehyd, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot COH$ [1:2] (190).

o-Acetyltolubenzylamin, o-Xylylacetamid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot COCH_3$. Krystallisirt aus Alkohol in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 69° (187).

o-Benzoyltolubenzylamin, $C_{15}H_{15}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot COC_6H_5$. Aus o-Tolubenzylamin und der berechneten Menge Benzoylchlorid. Lange, büschelförmig geordnete Nadeln (aus Alkohol), welche bei 88° schmelzen. Unlöslich in Wasser, wird es von den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln aufgenommen (189).

o-Xylylharnstoff, $C_9H_{12}N_2O$, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_9$. Aus o-Xylylaminsulfat und Kaliumcyanat. Krystallisirt aus Alkohol in moosähnlich verästelten Krystallen, welche bei 172 bis 173° schmelzen (187).

o-Xylylthioharnstoff, $C_9H_{12}N_2S$, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_8H_9$. Aus o-Xylylaminchlorhydrat und Rhodankalium. Feine, an der Luft sich roth färbende Nädelchen (aus viel heissem Wasser). Schmp. 167° (187).

o-Dixylylthioharnstoff, o-Ditolubenzylthioharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2S$, $CS(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. 2 Grm. o-Tolubenzylamin werden in absolut-alkoholischer Lösung mit 1·59 Grm. Schwefelkohlenstoff 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Harnstoff ist durch Wasser zu fällen. — Farblose, glasglänzende, dicke Blättchen oder tafelförmige Kryställchen. Schmp. 186 bis 187° (189).

Derivate des m-(1·3-)Xylols.

1. v-Metaxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH_2} \cdot \underset{3}{CH_3}$. Wurde zuerst bei der trocknen Destillation von β-Amidomesitylensäure, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ (1:2:3:5), mit gebranntem Kalk erhalten (191); später durch Reduction von 2-Nitro-m-Xylol mit Eisen und Essigsäure (192, 180). Findet sich im technischen Xylidin; unterscheidet sich von den anderen darin enthaltenen Isomeren durch die grosse Löslichkeit des Sulfats in Wasser und durch die Acetylverbindung, welche beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder 25proc. Schwefelsäure nicht angegriffen wird, während die anderen Acetxylidine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden. (Durch Erhitzen mit 70 bis 75proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler auf 200° oder durch concentrirte Salzsäure im Rohr

bei 150° ist die Verseifung zu bewirken) (181). — Farbloses, am Licht dunkelndes Oel, welches bei 216° (191), 214·5° (192), 214° (180) siedet.

Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Methylalkohol auf 300 bis 320° entsteht glatt Mesidin (180).

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Weisse Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° ca. 9·7 Thle. (181).

Nitrat, $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$. Weisse Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2·2 Thle. (181).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$. In Wasser leicht lösliche Nadeln, welche beim Eindampfen ihrer Lösung unter Abgabe von Xylidin in das saure Salz, $C_8H_{11}N \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, übergehen. 100 Thle. Wasser lösen von letzterem bei 18° 6·2 Thle. (181).

4·6-Dichlor-1·3·2-Xylidin (?), $C_8H_9Cl_2N$, $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot Cl_2 \cdot NH_2$. Aus dem entsprechenden Mononitrodichlorxylol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. — Krystallisirt aus Alkohol, Aether, Chloroform in farblosen, sich bald färbenden Nadeln, welche bei 85° schmelzen. Schwache Base (193).

Chlorhydrat, $C_8H_9Cl_2N \cdot HCl$. Farblose Nadeln (193).

Platindoppelsalz, $(C_8H_9Cl_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Braunes, metallisch glänzendes Pulver (193).

4-Nitro-1·3·2-Xylidin, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2$. Aus v-Metaxylidin und Salpeterschwefelsäure bei 0 bis 5°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, schwefelgelben Nadeln. Schmp. 81 bis 82° (182).

4·6-Dinitro-1·3·2-Xylidin, $C_8H_9N_3O_4$, $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH_2$. Die Acetylverbindung wird erhalten aus Acetxylid und Salpeterschwefelsäure; ist durch rauchende Salzsäure zu verseifen. Gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln (182).

Acetxylid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot C_2H_3O$. Nadeln. Schmp. 174° (192), 176° (aus Benzol oder Wasser) (180, 181). Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder 25proc. Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; es ist durch concentrirte Salzsäure bei 150° im Rohr oder durch 70 bis 75proc. Schwefelsäure bei 200° (am Rückflusskühler) zu verseifen (181).

4-Nitroacetxylid, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$. Entsteht auch aus Acetxylid durch Nitrirung. Weisse, bei 170° schmelzende Nadeln (182).

4·6-Dinitroacetxylid, $C_{10}H_{11}N_3O_5$, $C_6H(CH_3)_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH \cdot (C_2H_3O)$. cf. 4·6-Dinitroxylidin. Weisse, bei 225 bis 226° schmelzende Nadeln (aus Alkohol) (182).

2. a-Metaxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2}$. Es ist am längsten bekannt und wird daher auch gewöhnliches Metaxylidin genannt. Entsteht 1. Durch Reduction von 4-Nitro-m-Xylol mit Eisen und Essigsäure (194, 192). 2. Aus Dinitro-m-Xylol. — Ueberführung in das Nitramin und Reduction des mit Hilfe der Diazoreaction erhaltenen Mononitroxylols (195). 3. Beim Erhitzen von salzsaurem Paratoluidin mit Methylalkohol auf 300° (196). 4. Bei der Destillation von α-Amidomesitylensäure, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot CO_2H(1:3:4:5)$, mit Kalk (191). 5. Durch 40stündiges Erwärmen von a-Metaxylenol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot OH$ (1:3:4) mit Bromzinkammoniak und Bromammonium auf ca. 330° (186). 6. Findet sich im käuflichen Xylidin; Darstellung daraus s. oben.

Farbloses, bei 212° siedendes Oel, welches sich an der Luft schnell bräunt. Unlöslich in Wasser. Spec. Gew. bei 25° = 0·9184. Zeigt mit Chlorkalk keine

Farbenänderung. Das Chlorhydrat liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 300 bis 320° glatt Mesidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2(1:3:5:6)$ (180).

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Monokline Prismen oder monosymmetrische Tafeln (191). Krystallisirt mit ½ Mol. Krystallwasser in Blättchen oder Tafeln (197).

Bromhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HBr$. Rhombische Tafeln oder Säulen (197).

Nitrat, $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$. Grosse, rhombische Tafeln (194, 191).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Würfelförmige Krystalle (197).

Oxalat: Lange Säulen (197).

Platindppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Nadeln (196).

Additionsprodukte:

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot ZnBr_2$: Kleine, weisse Nadeln; (aus Alkohol (198).

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot ZnJ_2$: Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln (198).

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot CdBr_2$: Weisse Nadeln (aus Alkohol) (198),

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot CdJ_2$: Weisse Krystalle (198).

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot HgCl_2$: Weisse Nadeln, aus Alkohol (198).

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot Hg(CN)_2$: Rhomboëdrische, diamantglänzende, kleine Krystalle (198).

$(C_8H_{11}N)_2 \cdot ZnCl_2$. Aus Xylidin und einer möglichst neutralen, wässrigen Lösung von Chlorzink. Löslich in Alkohol und heissem Wasser. Krystalle (199).

5-Bromxylidin, $C_8H_{10}BrN$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot Br \cdot NH_2$. Acetxylid wird bromirt und das Reactionsprodukt mit Natronlauge destillirt. Da bei der Bromirung gleichzeitig Dibromacetxylid entsteht, so enthält das Destillat Dibromxylydin. Es wird mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen; nur Monobromxylidinchlorhydrat geht in Lösung, freies Dibromxylidin bleibt zurück (200). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 96 bis 97° schmelzen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung entsteht symmetrisches Bromxylol (201).

Chlorhydrat: Weisse Nadeln (200).

Platindoppelsalz: Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (200).

Nitroxylidine, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2$.

a) 2-Nitro-1·3·4-Xylidin, v-Nitro-a-Metaxylidin. Wird erhalten durch Reduction von 2·4-Dinitro-1·3-Xylol mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung (192), und entsteht auch in geringer Menge (10 bis 12 % der Gesammtausbeute) neben 6-Nitro-1·3·4-Xylidin bei der Nitrirung von 1·3·4-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure (192). — Krystallisirt aus Alkohol, Ligroïn, Wasser in goldgelben, bei 78° schmelzenden Nadeln.

b) 5-Nitro-1·3·4-Xylidin, a-Nitro-a-Metaxylidin. a-Acetmetaxylid wird in der Kälte mit concentrirter Salpetersäure behandelt, worauf das mit Wasser gefällte Nitroacetxylid durch Erwärmen mit Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist, zersetzt wird. — Krystallisirt aus Alkohol in orangerothen Nadeln, welche bei 69° (196), 76° (202, 180, 203) schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser; mit Wasserdämpfen flüchtig. Bildet Salze, welche durch viel Wasser zersetzt werden.

c) 6-Nitro-1·3·4-Xylidin, s-Nitro-a-Metaxylidin. Entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine warme, alkoholisch-ammoniakalische Lösung von s-Dinitrometaxylol (204); 1·3·4-Metaxylidin wird in 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure und der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure versetzt. Das nach dem Eingiessen in Wasser durch Soda ausgeschiedene Produkt krystal-

lisirt man aus Alkohol um: Zunächst scheidet sich 6-Nitro-1·3·4-Xylidin aus, dann geringe Mengen von 2-Nitro-1·3·4-Xylidin (205, 192). Krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in orangerothen Nadeln, während es sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in intensiv rothen, compakten, monoklinen Krystallen ausscheidet. Schmp. 123°. In kaltem Wasser kaum löslich.

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (204).

Sulfat, $(C_8H_{10}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Scheidet sich nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur siedenden, alkoholischen Lösung der Base beim Erkalten in Nadeln ab; leicht löslich in Wasser und Alkohol (204).

Oxalat, $(C_8H_{10}N_2O_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (204).

Dimethylxylidin, $C_{10}H_{15}N$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$. Metaxylidinbromhydrat wird mit 2 Mol. Methylalkohol 8 Stunden auf 150° erhitzt. — Farbloses, bei 203 bis 205° siedendes Oel (206).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle (206).

Benzylxylidin, $C_{15}H_{17}N$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$. Bei 200 bis 210° siedende Flüssigkeit (207).

Benzylnitroxylidin, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2$ Aus Benzylxylidin und Salpeterschwefelsäure. Orangegelb (208).

Methylbenzylxylidin, $C_{16}H_{19}N$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$. Flüssigkeit vom Siedep. 205 bis 210° (207, 208).

Dixylylamin, $C_{16}H_{19}N$, $NH(C_8H_9)_2$. Bildet sich neben a-Metaxylidin aus a-Metaxylenol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot (1:3:4)$, bei 40stündigem Erhitzen mit Bromzinkammoniak und Bromammonium auf ca. 330°. Bei 305 bis 310° siedendes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist (186).

Aethylen-m-Xylyldiamin, $C_{10}H_{16}N_2$, $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$. Entsteht aus m-Xylidoäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_8H_9$, (durch Erwärmen von Bromäthylphtalimid, $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, mit m-Xylidin erhalten), bei anderthalbstündigem Kochen mit dem 7fachen Volumen Salzsäure. Farbloses, stark alkalisches Oel, welches bei 273 bis 275° siedet und an der Luft Kohlensäure anzieht (209).

Chlorhydrat. Zerfliesslich; sintert bei 168° und schmilzt bei 173° (209).

Platindoppelsalz, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$. Pulver; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen in wässriger Lösung (209).

Pikrat. Rothgelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, welche bei 141° schmelzen (209).

Dixylylguanidin, $C_{17}H_{21}N_3$, $NH:C[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Aus Dixylylthioharnstoff durch Entschwefelung mit Bleioxyd in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln, welche bei 156 bis 158° schmelzen (196).

Formylxylid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHO$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen, lebhaft glänzenden, langgestreckten Blättern oder flachen Nadeln. Schmp. 113 bis 114°. In kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich, in Alkohol und Aether leicht löslich (210).

Thioformxylid, $C_9H_{11}NS$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHS$. 25 Grm. Formylxylid werden 30 Minuten lang mit 16 Grm. Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, und das durch Salzsäure gefällte Produkt aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine, feine, bei 105° schmelzende Nadeln (211).

Acetxylid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot NH\cdot C_2H_3O$. Schmp. 127 bis 128° (aus Wasser umkrystallisirt) (196). Krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 129° schmelzen. Der Schmelzpunkt wird selbst durch kleine Mengen der Isomeren stark herabgedrückt (180).

Diacetxylid, $C_{12}H_{15}NO_2$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot N(C_2H_3O)_2$. Bildet sich neben der Monoacetylverbindung beim Kochen von Xylidin mit Essigsäureanhydrid. — Krystallisirt aus Petroläther in dicken, bei 60° schmelzenden Krystallen; in Benzol sehr leicht löslich (212).

Thioacetxylid, $C_{10}H_{13}NS$, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot NH\cdot(CSCH_3)$ Durch halbstündiges Erhitzen von 10 Grm. Acetxylid mit 6 Grm. Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade gewonnen. Schmp. 80° (211), 94 bis 95° (213).

Dibromacetxylid, $C_{10}H_{11}Br_2NO$, $C_6H(CH_3)_2\cdot Br_2\cdot NH\cdot C_2H_3O$. In Wasser suspendirtes Acetxylid wird mit der berechneten Menge Bromwasser geschüttelt. Weisse, glänzende, in Wasser unlösliche Krystalle (aus Alkohol) (200).

Acetnitroxylide, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2\cdot NH(C_2H_3O)$.

a) 2-Nitro-acetxylid. Aus 2-Nitroxylidin beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Schmp. 149° (192).

b) 5-Nitro-acetxylid. Entsteht aus Acetxylid durch Einwirkung von Salpetersäure. Krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Nadeln, welche bei 172 bis 173° schmelzen (196, 203). Schmp. 180° (202).

c) 6-Nitro-acetxylid. Bildet sich neben geringen Mengen der vorhergehenden Verbindung beim Nitriren von Acetxylid, welches in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst ist (205); aus 6-Nitroxylidin und Essigsäureanhydrid (192). Bei 159 bis 160°, 161° (214) schmelzende, weisse Nadeln.

Diacetyl-6-Nitroxylid, $C_{12}H_{14}N_2O_4$, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2\cdot N(C_2H_3O)_2$. 6-Nitroxylidin wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Krystallisirt aus Alkohol in Tafeln. Schmp. 115°. Durch Kochen mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, entsteht die Monoacetylverbindung (214).

Monoxylylharnstoff, $C_9H_{12}N_2O$, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus Xylidinsulfat und Kaliumcyanat. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 186° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich (200).

Dixylylharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2O$, $CO[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen von Harnstoff mit dem dreifachen Gewichte trocknen Xylidins erhalten (200). Nadeln, welche bei 263° unter gleichzeitiger Sublimation schmelzen (215). In kaltem wie heissem Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether und Essigsäure nur schwer löslich.

Xylylsenföl, $CS\cdot N\cdot C_8H_9$. Aus Dixylylthioharnstoff bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure (196). Schmp. 31·5° (216), Schmp. 14°. Siedet bei 253° (uncorr.) unzersetzt (223).

Xylylthioharnstoff, $C_9H_{12}N_2S$, $NH_2\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3\cdot(CH_3)_2$. Wird aus Metaxylidinchlorhydrat und Rhodanammonium erhalten. Schmp. 176°. In kochendem Wasser löslich, leicht auch in Alkohol (217).

Benzylxylylthioharnstoff, $C_{16}H_{18}N_2S$, $C_8H_9\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Dünne, monokline Prismen. Schmp. 84 bis 85° (218).

Dixylylthioharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2S$, $CS[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Aus Xylidin und Schwefelkohlenstoff. Weisse, harte, bei 152 bis 153° schmelzende Krystalle.

In Wasser unlöslich; wird auch von siedendem Alkohol nur wenig aufgenommen. (196).

Methylxylylthiohydantoïn, $C_{12}H_{14}N_2SO$,

$$CS\begin{array}{l}\diagup N[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CO \\ \diagdown NH \text{————} CH\cdot CH_3\end{array}.$$

Aus Xylylsenföl, Alanin und Kalilauge, und Behandlung des zunächst gebildeten Kaliumsalzes der Methylxylylthiohydantoïnsäure mit Salzsäure. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 165° schmelzenden Nadeln, die in Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroïn sehr wenig löslich sind (219).

Oxalxylidsäure, $C_{10}H_{11}NO_3 + H_2O$, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. Ein Gemisch von Metaxylidin (1 Mol.) und äthyloxalsaurem Kalium (1 Mol.) wird längere Zeit auf 180 bis 190° erhitzt. Die aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Salzsäure gefällten Nadeln werden aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 128 bis 129°. Schon bei 85° beginnt die Säure zu sublimiren (220).

Silbersalz, $C_{10}H_{10}AgNO_3$. Aus der heissen Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt. Farblose, breite Nadeln; löslich in heissem Wasser (220).

Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + xH_2O$. Fällt in farblosen Nadeln auf Zusatz von Chlorcalciumlösung zur heissen Lösung der Säure (220).

Oxalxylid, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, $C_2O_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Entsteht beim Erhitzen der Oxalxylidsäure auf höhere Temperatur (220); durch Einwirkung von Metaxylidin (2 Mol.) auf Oxalsäureäthylester oder Oxalsäure (220) und durch Erhitzen von oxalsaurem Xylidin (200). Farblose, flache Nadeln, Schmp. 210° (220). Seideglänzende Nadeln (aus Benzol), Schmp. 204° (200).

Xylylglycin, Xylylglycocoll, $C_{10}H_{13}NO_2$, $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus 2 Mol. Metaxylidin und 1 Mol. Chloressigsäure. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhellen, flachen, schief abgestumpften Prismen. Schmp. 132 bis 134°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure und Eisessig, unlöslich in kaltem und heissem Wasser (221).

Xylylglycinxylid, Xylylglycocollxylid, $C_{18}H_{22}N_2O$, $C_8H_9\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_9$. Entsteht, wenn ein Gemisch von 2 Mol. Xylidin und 1 Mol. Chloressigester eine halbe Stunde erhitzt wird. Derbe, glänzende, farblose Nadeln (aus Alkohol), die bei 128° schmelzen. Löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Salzsäure, kaltem und heissem Wasser (221).

Acetalyl-m-Xylylthioharnstoff, $C_{15}H_{24}N_2SO_2$, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$. Bildet sich beim Vermischen von Xylylsenföl mit Amidoacetal. Oel, welches nach einigen Tagen erstarrt. Schmp. 53°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser und Ligroïn (223).

Pikrat, $C_{15}H_{24}N_2SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Harnstoffs und von Pikrinsäure in citrongelben Nadeln ab. Schmp. 147 bis 148°. In Wasser, Ligroïn, kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol leichter löslich (223).

Wird Acetalyl-m-Xylylthioharnstoff in gekühlte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, und darauf die Lösung in Eiswasser gegossen, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak ein Oel aus, welches, mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des letzteren in Krystallen zurückbleibt:

$C_{13}H_{20}N_2SO_2$, $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{array}$. Weisse, bei 94 bis 95° schmelzende Stäbchen, die sich in Wasser nicht, in kaltem Alko-

hol wenig, in heissem, sowie in Aether leicht lösen. Bildet mit Säuren Salze, denen eine um 1 Mol. Wasser ärmere Base zu Grunde liegt (223).

Pikrat, $C_{13}H_{18}N_2SO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Nadeln von starkem Glanz. Schmelzpunkt 143 bis 144°. In Chloroform leicht, in Benzol mässig leicht, in den übrigen Lösungsmitteln wenig löslich (223).

Oenantholxylidin, $C_8H_{11}N \cdot C_7H_{14}O$. Aus 70 Grm. Oenanthol und 74 Grm. Xylidin. Aeusserst bewegliche Flüssigkeit (224).

3) s-Metaxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{NH_2}$. Entsteht durch Reduction von s-(5-)Nitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure. — Farbloses, bei Zutritt von Luft und Licht sich bräunendes Oel, welches bei —20° noch nicht fest wird und bei 222° (203), 220 bis 221° (202) siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0·9935.

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$. Lange, farblose, glänzende Nadeln. Sublimirt wie Salmiak (202).

Nitrat, $C_8H_{11}N \cdot HNO_3$. Lange, weisse, perlmutterglänzende Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 4·66 Thle. (202).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4 + aq$. Lange, weisse Nadeln (202).

4-Nitro-s-metaxylidin, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$. Wird erhalten, wenn s-Metaxylidin, in 10 Thln. Schwefelsäure gelöst, mit 1 Mol. Salpetersäure (40° Bé.), die mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure verdünnt ist, nitrirt wird. Gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind (180).

Dimethyl-s-metaxylidin, $C_{10}H_{15}N$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$. 20 Grm. s-Metaxylidin, 70 Grm. Jodmethyl, 47 Grm. Soda und 500 Grm. Wasser werden am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Jodmethyl verschwunden ist; das beim Erkalten auskrystallisirende Trimethylxylylammoniumjodid wird zerlegt. Flüssigkeit, welche bei 226·5° bis 227·5° siedet. Bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes Nitrosodimethylxylidinchlorhydrat (225).

Formylxylid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHO$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen, welche bei 76·5° schmelzen (185).

Acetxylid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen, farblosen Blättern, aus heissem Wasser nadelförmig. Schmp. 138° (203), 144·5° (202), 140·5° (180).

m-Xylylcyanat, C_9H_9NO, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N:CO$. Auf diazotirtes s-Metaxylidin lässt man Kaliumcyanat bei Gegenwart von Kupferpulver einwirken. Siedep. 205° (226).

Di-m-Xylylharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2O$, $CO[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Aus m-Xylylcyanat und s-Metaxylidin. Krystallisirt aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 250 bis 251° (226).

ω-Amido-m-Xylol, m-Xylylamin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_2} \cdot NH_2$. Entsteht bei 1 bis 2stündigem Erhitzen von 15 Grm. m-Xylylphtalimid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:C_2O_2 \cdot C_6H_4$, (aus m-Xylylbromid und Phtalimidkalium) mit 50 bis 60 Cbcm. concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° (227); durch Reduction von m-Nitromethyltoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, mit Zinn und Salzsäure (228). cf. auch Dixylylamin und Trixylylamin (pag. 328). Wasserhelle, schwach lichtbrechende, stark basisch riechende Flüssigkeit, welche unter 753 Millim. Druck bei 201 bis 202° siedet. Mischt sich leicht mit Aether und Alkohol. Zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an (227).

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$. Krystallisirt in derben, weissen, rhombischen Krystallen, oder aus Alkohol in feinen, verzweigten Nadeln (227).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$. Weisse, leicht lösliche Blättchen. Schmp. 248° (227).

Oxalat, $(C_8H_{11}N)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Leicht lösliche Blättchen. Schmp. 172° (227).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmp. 212° (227), 214° (228).

Pikrat. Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 156°. Zersetzt sich bei 170 bis 175° (227).

m-Acetylxylylamin, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH(C_2H_3O)$. Bei 235 bis 240° siedendes Oel (227).

Xylylharnstoff, $C_9H_{12}N_2O$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus m-Xylylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, bei 148° schmelzenden Nadeln (227).

Xylylphenylharnstoff, $C_{15}H_{16}N_2O$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Durch Vermischen von m-Xylylamin und Carbanil erhalten. Krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Chloroform in weissen, verfilzten Nadeln. Schmp. 131°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig (227).

Dixylylharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2O$, $CO(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus m-Xylylamin und Phosgen in ätherischer Lösung. Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in feinen, durchsichtigen, bei 137° schmelzenden Nadeln (227).

Xylylsenföl, C_9H_9NS, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N:CS$. Oel (227).

Xylylthioharnstoff, $C_9H_{12}N_2S$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Aus m-Xylylaminchlorhydrat und Rhodankalium. — Weisse, radial gruppirte Nadeln vom Schmp. 112° (227).

Dixylylthioharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2S$, $CS(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Krystallisirt beim Erkalten in durchsichtigen Nadeln aus, wenn m-Xylylamin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung 2 bis 3 Stunden erwärmt werden. Schmelzpunkt 97°. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich (227).

Dixylylamin, Trixylylamin. Xylylchlorid wird mit alkoholischem Ammoniak auf 116° erhitzt, der Röhreninhalt filtrirt und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von Wasser Trixylylamin als Oel ab. Beim Uebergiessen der auf dem Filter gebliebenen Krystallmasse mit Wasser bleibt der Rest des Trixylylamins ungelöst, während salzsaures Dixylylamin und Xylylamin in Lösung gehen. Nach Concentration der Lösung scheidet sich zunächt Dixylylaminchlorhydrat ab. In der Mutterlauge befindet sich salzsaures Xylylamin: Die daraus gewonnene Base bildet ein farbloses, nach Häringslake riechendes, bei 196° siedendes Oel, welches in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist. Wohl identisch mit m-Xylylamin, s. ob. (229).

Chlorhydrat: Zarte, weisse, bei 185° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Platindoppelsalz: Goldgelbe, glänzende Blättchen.

Da als Ausgangsprodukt Theerxylol diente, dürften die eben besprochenen Basen mehr oder weniger reine Metaverbindungen sein.

Dixylylamin, Ditolylmethylamin, $C_{16}H_{19}N$, $NH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Schwach gelbliches, nach Häringslake riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. Zersetzt sich über 210° (229).

Chlorhydrat, $(C_8H_9)_2NH \cdot HCl$. Weisse Krystallnadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Schmp. 198° (229).

Bromhydrat, $(C_8H_9)_2NH \cdot HBr$. Zarte, weisse Nadeln. Schmp. 195 bis 196° (229).

Trixylylamin, Tritolylmethylamin, $C_{24}H_{27}N$, $N(CH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_3)_3$. Zähes, farbloses, schwach alkalisch reagirendes Oel. Nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslich. Zersetzt sich bei der Destillation. Durch Bromwasser wird es zerlegt in bromwasserstoffsaures Dixylylamin und Toluylsäurealdehyd (229, 230).

Chlorhydrat, $(C_8H_9)_3{\cdot}N{\cdot}HCl$. Farblose, lockere Nadeln, welche nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Schmp. 212° (229), 203 bis 204° (230). Erhitzt man es im Chlorwasserstoffstrom, so zerfällt es in Xylylchlorid und salzsaures Dixylylamin.

Nitrat, $(C_8H_9)_3N{\cdot}HNO_3$. Kleine, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 122°. In kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich (230).

Derivate des p-(1·4-)Xylols.

Paraxylidin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_3{\cdot}\underset{1}{CH_3}{\cdot}\underset{2}{NH_2}{\cdot}\underset{4}{CH_3}$. Wird erhalten durch Reduction von Nitro-p-Xylol mit Eisen und Essigsäure (231, 180). Ist im käuflichen Xylidin enthalten. Gewinnung daraus s. pag. 517. Farbloses, stark lichtbrechendes, an der Luft und im Licht sich allmählich bräunendes Oel, welches unter 739 Millim. Druck bei 215° destillirt (232, 180). In starker Kälte erstarrt es zu grossen, farblosen Tafeln, welche häufig zu Zwillingen verwachsen sind. Schmp. 15·5°, Siedep. unter 762 Millim. Druck bei 213·5° (uncorr.) (233). Spec. Gew. bei 15° = 0·980 (232, 180). Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht p-Xylochinon.

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N{\cdot}HCl + H_2O$. Grosse, glänzende Blätter. Sublimirt (231).

Nitrat, $C_8H_{11}N{\cdot}HNO_3$. Flache Nadeln von rosenrother Farbe (231).

Sulfat, $(C_8H_{11}N)_2{\cdot}H_2SO_4$. Fast farblose, harte Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind (231).

Oxalat, $(C_8H_{11}N)_2{\cdot}C_2H_2O_4$. Derbe, zu Büscheln gruppirte, prismatische Krystalle (231).

5-Chlor-p-Xylidin, $C_8H_{10}ClN$, $C_6H_2(CH_3)_2{\cdot}Cl{\cdot}NH_2$. Wird neben p-Xylidin erhalten bei der Reduction von Nitro-Xylol mit Zinn und Salzsäure (234, 240). Krystallisirt aus Wasser in glänzenden, bei 92 bis 93° schmelzenden Blättern, die in Aether, Alkohol und Benzol ungemein löslich sind, kaum in kaltem Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche schon beim Erhitzen mit Wasser Zerlegung erfahren (234).

Chlorhydrat, $C_8H_{10}ClN{\cdot}HCl + ?H_2O$. Krystallisirt aus wässriger, freie Salzsäure enthaltender Lösung in zolllangen, breiten Nadeln. Sublimirt (234).

Nitrat, $C_8H_{10}ClN{\cdot}HNO_3$. Grosse, rhomboëdrische Tafeln (234).

Sulfat, $(C_8H_{10}ClN)_2{\cdot}H_2SO_4 + 2H_2O$. Zarte Nadeln. Schwer löslich in Wasser (234).

Oxalat, $(C_8H_{10}ClN)_2{\cdot}C_2H_2O_4$. Rhombische Tafeln; noch schwerer löslich, als das Sulfat (234).

Acetat: Lange, dünne Nadeln (234).

3·5-Dibrom-p-Xylidin, $C_8H_9Br_2N$, $C_6H(CH_3)_2{\cdot}Br_2{\cdot}NH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Brom (2 Mol.) in alkalischer Lösung auf das Natriumsalz der Paraxylidinsulfonsäure; oder aus Paraxylidin und Brom in Eisessiglösung. Krystallisirt aus Ligroïn in weissen, bei 65° schmelzenden Nadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Bildet ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat (235).

p-Nitroso-p-Xylidin, $C_8H_{10}N_2O$, $C_6H_2{\cdot}CH_3{\cdot}CH_3{\cdot}NH_2{\cdot}NO(1:4:2:5)$. Aus p-Nitrosoxylenol beim Erhitzen mit Salmiak und essigsaurem Ammoniak. Krystallisirt aus Aether oder Benzol in grünen Nadeln. Schmp. 169°. In Wasser schwer löslich. Wird durch Kochen mit Natronlauge leicht in Ammoniak und Nitrosoxylenol zerlegt (236).

Nitroxylidine, $C_8H_{10}N_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$.

a) 6-Nitroparaxylidin. Erhalten durch Reduction von 2·6-Dinitro-p-Xylol mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung. Lange, goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 96° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In Wasser schwer, in Alkohol namentlich bei Siedetemperatur leicht löslich (204).

Chlorhydrat, $C_8H_8 \cdot (NO_2)NH_2 \cdot HCl$. Lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind (204).

b) 5-Nitroparaxylidin. Durch Einwirkung der theoretischen Menge Salpetersäure auf eine Lösung von Paraxylidin in Schwefelsäure erhalten (232); durch Reduction von 2·5-Dinitro-p-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (237). Die Acetylverbindung entsteht bei der Nitrirung von Acetparaxylid (232). Krystallisirt aus Benzol in bräunlich-gelben, glänzenden Krystallen, aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 142°. In Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3·5-Dinitroparaxylidin, $C_8H_9N_3O_4$, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. Entsteht bei dreitägigem Erwärmen von Trinitroparaxylol mit alkoholischem Ammoniak am Rückflusskühler. Krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 202 bis 203° schmelzenden Nadeln (238).

Methyl-p-Xylidin, $C_9H_{13}N$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Ein Gemisch von 100 Grm Formylxylidin, 33 Grm. KOH in 600 Grm. Alkohol, und 120 Grm. Jodmethyl wird 2 Stunden gelinde erwärmt. Das vom Jodkalium und Alkohol befreite Produkt erhitzt man einige Stunden mit concentrirter Salzsäure. — (100 Grm. Formylxylidin geben 80 Grm. Methylxylidin). Gelbliches Oel, welches unter 735 Millim. Druck zwischen 225 und 227° siedet. Spec. Gew. = 0·962. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (236).

p-Methylxylylnitrosamin, $C_9H_{12}N_2O$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. Scheidet sich als rothgelbes Oel ab, wenn in eine Lösung von 60 Grm. Methylxylidin in verdünnter Schwefelsäure und 500 Cbcm. Wasser unter Eiskühlung 30 Grm. Natriumnitrit in concentrirter Lösung langsam eingetragen werden (236)

p-Nitroso-p-Methylxylidin, $C_9H_{12}N_2O$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO \cdot NH \cdot CH_3$. Entsteht aus der vorhergehenden Verbindung durch Umlagerung, wenn die absolut ätherische Lösung derselben unter Kühlung mit 1 Thl. alkoholischer Salzsäure versetzt wird. Es krystallisirt das Chlorhydrat in gelben Nadeln aus. Die daraus durch Ammoniak abgeschiedene Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder absolutem Alkohol grüne Nadeln mit bläulichem Reflex. Schmp. 164°. Siedende Natronlauge spaltet in Monomethylamin und p-Nitrosoxylenol; durch Zinn und Salzsäure wird Methylxylylendiamin erhalten (236).

Benzyl-p-Xylidin, $C_{15}H_{17}N$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Durch Reduction von Benzyliden-p-Xylidin, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot N = CH \cdot C_6H_5$, mit Natriumamalgam in absolut alkoholischer Lösung gewonnen. — Hellgelbes, bei 320 bis 325° unzersetzt siedendes Oel. Schwache Base, welche ein in weissen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat bildet (236).

Formyl-p-Xylidin, Formoxylid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot CHO$. Durch Kochen von 3 Thln. p-Xylidin mit 1 Thl. concentrirter Ameisensäure zu erhalten. Krystallisirt aus Wasser in langen, weissen, bei 111 bis 112° schmelzenden Nadeln (236).

Acetparaxylid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Prismatische Krystalle. Schmp. 138 bis 139° (231), 139·5° (233).

Benzoyl-p-Xylidin, $C_{15}H_{15}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot COC_6H_5$. Aus p-Xylidin und Benzoylchlorid. Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 140° (236).

Bromacetxylid, $C_{10}H_{12}BrNO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. Durch Vermischen der Benzollösungen von 2 Mol. p-Xylidin und 1 Mol. Bromacetylbromid. — Dünne, weisse Krystallnädelchen (aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 145° (239).

Acetchlorparaxylid, $C_{10}H_{12}ClNO$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot Cl \cdot NH \cdot C_2H_3O$. Aus 5-Chlor-p-Xylidin und Eisessig. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 171° schmelzenden Nadeln (240).

Nitroacetxylide, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O$.

a) 5-Nitroacetxylid. Aus Acetxylid durch Nitriren. Bildet aus heissem Wasser krystallisirt eine moosartige Vegetation. Schmp. 192° (231); lange Nadeln. Schmp. 166° (232).

b) 6-Nitroacetxylid. Aus 6-Nitro-p-Xylidin und Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Wasser in weissen Nädelchen. Schmp. 180° (237).

Aethylglycolyl-p-Xylid, $C_{12}H_{17}NO_2$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$. Entsteht neben Di-p-xylyl-α·γ-diacipiperazin (cf. d. Handwörterb. Bd. X, pag. 18) aus Bromacetat-p-xylid durch Kochen mit alkoholischem Kali. Wasserhelle Prismen, die bei 50° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind (239).

Oxalylxylid, $C_{18}H_{20}N_2O_2$, $C_2O_2[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf 125 bis 130° erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in flachen Prismen. Sehr leicht löslich in Aether. Sublimirt bei 125° in feinen, seideglänzenden Nadeln (231).

Benzyliden-p-Xylidin, $C_{15}H_{15}N$, $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Gleiche Moleküle Benzaldehyd und p-Xylidin werden einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. — Krystallisirt aus Alkohol in schwach gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Wird beim Kochen mit Säuren in die Componenten gespalten, durch Natriumamalgam in absoluter Alkohollösung zu Benzyl-p-Xylidin reducirt (236).

m-Nitrobenzyliden-p-Xylidin, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd und p-Xylidin durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Gelbe, bei 126° schmelzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn (236).

ω-Amido-p-Xylol, p-Xylylamin, p-Tolubenzylamin, $C_8H_{11}N$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_2}NH_2$. Wurde zuerst durch Reduction von p-Toluylthiamid, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CSNH_2$, mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten (241); entsteht in guter Ausbeute, wenn in die kräftig siedende, alkoholische Lösung von p-Tolunitril rasch eine im reichlichen Ueberschuss genommene Menge Natrium eingetragen wird (189, 242). Wasserhelles, in Wasser schwer lösliches Oel, welches bei 195 bis 196° siedet und begierig Kohlensäure anzieht.

Chlorhydrat, $C_8H_{11}N \cdot HCl$. Atlasglänzende, sternförmig gruppirte, flache Nadeln vom Schmp. 234·5 bis 235° (242).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, diamantglänzenden viereckigen Tafeln (242).

Quecksilberdoppelsalz. Dicke, glänzende, farblose Säulen. Schmp. 203° (189).

Pikrat. Krystallisirt aus heissem Wasser in moosartigen Krystallcomplexen, welche unter Zersetzung bei 194 bis 199° schmelzen (189).

Acetyl-p-Tolubenzylamin, p-Tolubenzylacetamid, $C_{10}H_{13}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2NH \cdot C_2H_3O$. Aus p-Tolubenzylamin (2 Mol.) und Acetylchlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung. — Baumartig verzweigte Krystallcomplexe (aus Alkohol). Schmp. 106·5° (189).

Benzoyl-p-Tolubenzylamin, $C_{15}H_{15}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Aus Benzoylchlorid (1 Mol.) und Base (2 Mol.). Centimeterlange, farblose Nadeln (aus Alkohol), welche bei 125° schmelzen und leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sind (189).

p-Tolubenzylharnstoff, $C_9H_{12}N_2O$, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus p-Tolubenzylaminchlorhydrat und Kaliumcyanat. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen. Schmp. 166° (189).

p-Ditolubenzylthioharnstoff, $C_{17}H_{20}N_2S$, $CS(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 : CH_3)_2$. Bildet sich aus p-Tolubenzylamin und Schwefelkohlenstoff. Dicke, glänzende, farblose Blättchen, welche bei 124 bis 125° schmelzen (189).

Xylidinsulfonsäuren.

Xylidinsulfonsäuren, $C_8H_{11}NSO_3$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$.

1.) 1·3·4-Xylidin-6-Sulfonsäure. Entsteht durch Reduction von Nitrometaxylolsulfonsäure mittelst Schwefelwasserstoffs; aus 1·3·4-Metaxylidin und Schwefelsäure (253, 232).

Darstellung. Käufliches Xylidin wird langsam in das 1½fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure gegossen, und die Flüssigkeit zwei Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die nach dem Abkühlen durch Eiswasser abgeschiedene Amidoxylolsulfonsäure knetet man mit der nöthigen Menge Bariumcarbonat zusammen und zersetzt das durch heisses Wasser in Lösung gebrachte Bariumsalz mit Kaliumsulfat (253).

Krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen. Löst sich bei 0° in 362·3 Thln., bei 100° in 136·3 Thln. Wasser. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (253). Sehr beständig, erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° wird die Sulfogruppe abgespalten (254).

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na + H_2O$. Grosse, rhombische Tafeln (253).

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3K + H_2O$. Sehr grosse, harte, durchsichtige, rhombische Tafeln, welche leicht löslich sind (253).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$ (253), $+ 2H_2O$ (254, 255). Zu Warzen vereinigte feine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.) m-Xylylsulfaminsäure, $C_8H_{11}NSO_3$, $C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot SO_3H$. Bildet sich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf eine Lösung von m-Xylidin in Chloroform (256).

Bariumsalz, $(C_8H_{10}NSO_3)_2Ba + H_2O$. Wird durch Mineralsäuren in Schwefelsäure und m-Xylidin gespalten (256).

3.) 1·4·2-Xylidin-6-Sulfonsäure, $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O$. Die durch Erwärmen von 1·4-Xylol-2-Sulfonsäure (1 Thl.) mit rauchender Salpetersäure (2½ Thle.) entstehende Nitrosäure wird mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. — Krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln. Die Salze sind leicht löslich. Durch Behandeln mit Brom erhält man Bromxylidinsulfonsäure. Chromsäure liefert kein Xylochinon. Bei Einwirkung von Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht Xylochinolinsulfosäure (254).

4.) 1·4·2-Xylidin-5-Sulfonsäure. Aus Paraxylidin und Schwefelsäure (232, 254) (z. B. 50 Grm. Paraxylidin werden mit 45 Grm. Schwefelsäure von 66° Bé. 5 bis 6 Stunden auf 230° erhitzt). Leicht löslich. Durch Einwirkung von Brom bildet sich Dibromxylidin. Chromsäure liefert glatt Paraxylochinon.

Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na$. Kleine, weisse, in Wasser leicht lösliche Blättchen (254). Ergiebt bei der trockenen Destillation fast ohne Verlust Paraxylidin (232). Auf Zusatz einer alkalischen Lösung von Brom (2 Mol.) und Ansäuern entsteht Dibromparaxylidin (254).

Bariumsalz, $(C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 7H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen (254).

Bromxylidinsulfonsäuren, $C_8H_{10}BrNSO_3$, $C_6 \cdot H \cdot Br \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$.

1. Brom-1·3·4-Xylidin-6-Sulfonsäure. Eine Lösung von 1·3·4-Xylidin-6-Sulfonsäure in Natronlauge wird mit Brom (2 At.) ebenfalls in Alkali gelöst versetzt und die Flüssigkeit angesäuert; entsteht auch durch Einwirkung von Bromwasser oder Brom in Eisessig gelöst auf Xylidinsulfonsäure. — Krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol unlöslich sind (254).

2. Brom-1·4·2-Xylidin-6-Sulfonsäure. Aus 1·4·2-Xylidin-6-Sulfonsäure und Brom. In kaltem Wasser fast unlöslich; krystallisirt aus siedendem in kleinen weisen Blättchen (254).

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot SO_3K$ (254).

Nitro-1·3·4-Xylidin-6-Sulfonsäure, $C_8H_{10}N_2SO_5$, $C_6H(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$. In eine mit Eis gekühlte Lösung von 1·3·4-Xylidin-6-Sulfonsäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure wird langsam eine Mischung von 1 Mol. concentrirter Salpetersäure mit dem 4fachen Gewicht Schwefelsäure gegossen, und die entstandene Nitramidosäure durch Eiswasser gefällt. — Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, feinen, sehr voluminösen Nadeln, die in kaltem Wasser kaum löslich, in Alkohol unlöslich sind. Verändert sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 225° nicht (255).

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, rhombische Tafeln, leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich (255).

Bariumsalz, $(C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schwefelgelbe, rhombische Tafeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind (255).

Bleisalz, $(C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln; leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich (252).

Diamidoxylole,

$C_8H_{12}N_2$, $C_6H_2(CH_3)_2 \cdot (NH_2)_2$ und $C_6H_4(CH_2 \cdot NH_2)_2$.

Derivate des o-(1·2-)Xylols.

o-Xylylendiamin, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_2NH_2 \cdot \overset{2}{C}H_2NH_2$. Ensteht bei 2stündigem Erwärmen von o-Xylylendiphtalimid, $C_6H_4(CH_2 \cdot N : C_2O_2 \cdot C_6H_4)_2$, (aus o-Xylylenbromid und Phtalimidkalium) mit der 4fachen Menge roher Salzsäure auf 200° (187); aus Phtalazin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} N_2$, durch Reduction mit Zink und Salzsäure (257). — Stark ammoniakalisch riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche an der Luft Kohlensäure anzieht. Giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von gelbrothen Nadeln. — Durch Destillation des Chlorhydrats erhält man unter Abspaltung von Salmiak Dihydroisoindol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} NH$ (257).

Chlorhydrat, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH_2)_2 \cdot 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Farblose, derbe Nadeln. Giebt mit Kaliumbichromat und Jodwismuthjodkalium krystallisirte Fällungen (257).

Goldsalz, $(C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 2AuCl_3$. Gelbe Blättchen (187).

Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Scheidet sich in gelben Nadeln ab, beim Vermischen der wässrigen Lösung der Base mit Pikrinsäure. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 170° (187).

Diphenyl-o-Xylylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. o-Xylylendibromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, wird mit einem grossen Ueberschuss von

Anilin in Alkohol gelöst und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Den beim Eingiessen des Reactionsproduktes in viel Wasser ausfallenden Niederschlag wäscht man mit verdünntem Alkohol, löst ihn zur weiteren Reinigung in concentrirter Salzsäure und fällt mit verdünnter Natronlauge. — Kleine, farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 172°. Schwache Base, welche aus ihrer Lösung in concentriter Salzsäure durch Wasser gefällt wird (258).

Diacetyl-o-Xylylendiamin, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$. 3 Grm. o-Xylylendiaminchlorhydrat, ½ Grm. Natriumacetat und 5 Cbcm. Essigsäureanhydrid werden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Bei 146° schmelzende Krystalle (aus Aether). Löslich in Chloroform (187).

Dibenzoyl-o-Xylylendiamin, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5CO)_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 184° (187, 257).

Diphenylsulfo-o-Xylylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot SO_2C_6H_5)_2$. Scheidet sich nach dem Schütteln von o-Xylylendiaminchlorhydrat mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure als zäher Niederschlag ab, der aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 127° krystallisirt (257).

Derivate des m-(1·3-)Xylols.

1) s-Diamido-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2} \cdot \underset{6}{NH_2}$. Gewonnen durch Reduction von s-Dinitro-m-Xylol (259, 192, 204), oder s-Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$(1:3:4:6) (192, 260), mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln, die sich am Licht rasch färben. Schmelzpunkt 152° (?) (204), 104° (192). Sublimirt.

Chlorhydrat, $C_8H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. In Wasser leicht löslich; wird aus der Lösung durch concentrirte Salzsäure abgeschieden. — Farblose, durchsichtige, monokline Prismen, die sich am Licht schnell färben (204).

Sulfat, $C_8H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base als farbloses, krystallinisches Pulver. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich (204).

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$. Monokline Prismen (204).

Brom-diamido-m-Xylol, $C_8H_{11}BrN_2$, $C_6H \cdot Br \cdot (CH_3)_2 \cdot (NH_2)_2$. Aus salzsaurem s-Diamido-m-Xylol und Bromwasser. Feine Nadeln (261, 259).

Nitro-diamido-m-Xylol, $C_8H_{11}N_3O_2$, $C_6H(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot (NH_2)_2$. Entsteht durch Reduction von Trinitro-m-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium und wurde zuerst von BUSSENIUS und EISENSTUCK (262) als »Nitropetroldiamin« beschrieben. — Krystallisirt aus Alkohol oder siedendem Wasser in zolllangen, glänzenden, rubinrothen Prismen, die bei 212 bis 213° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (263).

Chlorhydrate, $C_8H_{11}N_3O_2 \cdot HCl$ und $C_8H_{11}N_3O_2 \cdot 2HCl$ (262).

Sulfate, 1.) $C_8H_{11}N_3O_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Grosse, gelbliche, trikline Prismen (262)

2. $C_8H_{11}N_3O_2 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Grosse, tafelförmige Krystalle (262).

3. $(C_8H_{11}N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Kleine, gelbliche Blättchen (262).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}N_3O_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in rothen, monoklinen Krystallen ab (263). Goldgelbe, sechsseitige, mikroskopische Tafeln (262). Leicht löslich in Salzsäure und Alkohol; wird von Wasser zersetzt.

Triäthylnitrodiamidoxylol, $C_{14}H_{23}N_3O_2$, $C_6H(CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot N_2H \cdot (C_2H_5)_3$. Wird aus dem jodwasserstoffsauren Salz, welches man beim Erhitzen von Nitrodiamidoxylol mit Jodäthyl erhält, durch Ammoniak abgespalten. —

Kleine, flimmernde, citronengelbe Schuppen, welche beim Erwärmen auf 100° schmelzen. Löslich in Weingeist und Aether; scheidet sich beim Verdampfen des Lösungsmittels in Oeltröpfchen ab, welche erst nach langer Zeit wieder erstarren (262).

Jodhydrat, $C_{14}H_{23}N_3O_2 \cdot HJ$. Rothe, rhombische Prismen (262).

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{23}N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Büschelförmig gruppirte, feine, goldgelbe Nadeln. Unter dem Mikroskop: Sechsseitige, klinorhombische Prismen (262).

2) a-Diamido-m-Xylol; o-Diamido-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2} \cdot \underset{5}{NH_2}$. Aus o-Nitro-m-Xylidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2(1:3:4:5)$, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (196); aus Amidoazo-a-metaxylol, $\underset{1\cdot 3}{(CH_3)_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{4}{N} = \underset{5}{N} \cdot C_6H_2 \cdot \underset{1\cdot 3}{(CH_3)_2} \cdot \underset{4}{NH_2}$, bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure (neben Metaxylidin) (264). Wird auch bei der Reduction von Dinitrodibrommetaxylol erhalten (265). Krystallisirt in grossen, weissen, an der Luft beständigen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 77 bis 78° (264), 78·5° (265). In Wasser, kaltem Benzol und Ligroïn schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether und siedendem Benzol.

Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure löslich; krystallisirt aus letzterer in kurzen, derben, vierseitigen Prismen (265).

Aethenylxylendiamin, Aethenylxylenamidin,

$$C_{10}H_{12}N_2,\ CH_3 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH \diagdown}{\diagdown\!\!= N \diagup} C_6H_2 \cdot (CH_3)_2.$$

Acetylnitroxylidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH(C_2H_3O) \cdot NO_2(1:3:4:5)$, wird mit Zinn und Salzsäure behandelt. — Bildet eine durchsichtige, spröde, harzartige Masse, welche bei hoher Temperatur unzersetzt siedet. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze zeichnen sich durch Krystallisationsfähigkeit aus (266).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl$. Grosse, weisse Nadeln (aus Salzsäure), die sich in Wasser leicht, schwieriger in Alkohol und verdünnten Säuren lösen (266).

Nitrat, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$. Centimeterlange, seideglänzende Nadeln (266).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus Wasser in Nadeln (266).

Aethenylxylendiaminurethan, Aethenylxylenamidinurethan,

$$C_{13}H_{16}N_2O_2,\ CH_3 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \diagdown}{\diagdown\!\!= N \diagup} C_6H_2 \cdot (CH_3)_2.$$

Wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die ätherische Lösung von Aethenylxylenamidin erhalten. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, welche in siedendem Wasser schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind (266).

Benzenylxylenamidin, $C_{15}H_{14}N_2,\ C_6H_5 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup \overset{4}{N}H \diagdown}{\diagdown\!\!= \underset{5}{N} \diagup} C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3}$.

Aus Benzoylnitroxylid vom Schmp. 184·5° bei 214 bis 218° siedendes Xylidin, aus Steinkohlentheerxylol vom Siedep. 138 bis 140° durch Nitrirung und Amidirung erhalten, wurde nach der Benzoylirung unter Einwirkung starker Salpetersäure in das Mononitroderivat übergeführt — bei der Behandlung mit Zinn und Eisessig. — Krystallisirt in farblosen, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Amyljodid reagirt erst bei 200°. Ammoniak bewirkt bei 200° keine Veränderung. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 201 bis 202° (267).

Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln (267).

Nitrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$. Farblose Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind (267).

Sulfat, $(C_{15}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Mikroskopische, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln (267).

Oxalat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot C_2H_2O_4$. Farblose Nadeln; sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich (267).

Ein β-Derivat derselben Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_2$ wurde bei der Reduction von Benzoylnitroxylid, Schmp. 178° (aus der mehrfach umkrystallisirten Benzoylverbindung eines käuflichen Xylidins vom Siedep. 198 bis 210° durch Salpetersäure dargestellt), mit Zinn und Eisessig erhalten. — Farblose, zarte, in Alkohol leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmp. 214 bis 215° (267).

Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$. Zarte, farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind (267).

Tolenylxylenamidin, $C_{16}H_{16}N_2$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \overset{4}{NH} \\ \underset{5}{N} \end{smallmatrix} C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3}$. Bildet sich bei der Behandlung von Paratoluylmononitroxylid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot NH(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$, mit Zinn und Salzsäure. (Als Ausgangsmaterial diente ein aus Xylol vom Siedepunkt 139° dargestelltes, bei 215 bis 220° siedendes Xylidin). — Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslichen Nadeln; Schmp. 217°. Bleibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130° unverändert. Die Salze sind sämmtlich in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich (268, 269).

Chlorhydrat, $C_{16}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Lange Nadeln (268, 269).

Nitrat, $C_{16}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$. Farblose Nadeln (268, 269).

Sulfat, $(C_{16}H_{16}N_2 \cdot H_2SO_4$. Lange, zarte Nadeln (268, 269).

3) v-Diamido-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{NH_2}$. Entsteht aus v-Dinitro-m-Xylol, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 (1:2:3:4)$, oder dem hieraus dargestellten Nitroxylidin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus Ligroïn in weissen, bei 64° schmelzenden Nadeln (192). Schmp. 77° (Ber. 1888, pag. 2826, Anm.)

Diamidoxylolsulfonsäure, $C_8H_{12}N_2SO_3$, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{6}{NH_2} \cdot NH_2 \cdot \underset{4}{SO_3H}$. Aus Nitroxylidinsulfonsäure, $C_6H \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H (1:3:6:?:4)$, beim Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure. — Rehfarbene, kurze Prismen; schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Eisenchlorid färbt auch die verdünnte Lösung weinroth (255).

Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2SO_3 \cdot HCl + H_2O$. Farblose Prismen, welche in heisser, verdünnter Salzsäure leicht, in kalter schwer löslich sind; unlöslich in Alkohol. Verliert beim Waschen mit Wasser, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne oder Erhitzen Salzsäure (255).

Kaliumsalz, $C_8H_7 \cdot (NH_2)_2 \cdot SO_3K + H_2O$. Farblose, feine Prismen (255).

Bariumsalz, $[C_8H_7 \cdot (NH_2)_2 \cdot SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Fleischfarbene, stark glänzende, mikroskopische, rhombische Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen (255).

Bleisalz, $[C_8H_7 \cdot (NH_2)_2SO_3]_2Pb$. Braune Prismen; ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich (255).

4. m-Xylylendiamin, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_2}NH_2 \cdot \underset{3}{CH_2}NH_2$. Entsteht bei 2 bis 3stündigem Erwärmen von m-Xylylendiphtalimid (aus m-Xylylenbromid und Phtalimidkalium) mit der 3 bis 4fachen Menge concentrirter Salzsäure auf 200 bis 220°. — Wasserhelle, bei 245 bis 248° (unter 756·5 Millim. Barometerstand)

siedende Flüssigkeit von basischem Geruch, welche sich leicht mit Alkohol und Aether, schwerer mit Wasser mischt. Zieht beim Kochen an der Luft Kohlensäure an und erstarrt zu einer weissen, festen Masse (227).

Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Lange, durchsichtige Nadeln, welche sich leicht in verdünntem Alkohol lösen (227).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4$. Derbe, bernsteingelbe Blättchen (227).

Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot OH$. Gelbe, glänzende Schuppen. Zersetzt sich bei 185 bis 190°, ohne zu schmelzen (227).

m-Diacetylxylylendiamin, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$. Weisse, strahlig-krystallinische Masse, welche leicht in Benzol, Aether, Alkohol und heissem Wasser löslich ist. Schmp. 118 bis 119° (227).

Derivate des p-(1·4-)Xylols.

1) v-Diamido-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH_2} \cdot \underset{3}{NH_2} \cdot \underset{4}{CH_3}$. Aus dem entsprechenden Dinitro-p-Xylol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten (238, 270). Sublimirt in weissen, verfilzten Nädelchen, die bei 75° schmelzen. Das Chlorhydrat färbt sich mit Eisenchlorid tiefroth. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung fällt eine Azimidoverbindung aus.

2) Diamido-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH_2} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{6}{NH_2}$. Wird aus dem entsprechenden Dinitro-p-Xylol dargestellt (238, 270). — Sublimirt in weissen, verfilzten, bei 101·5 bis 102·5° schmelzenden Nadeln. Das Chlorhydrat giebt mit Natriumnitrit einen braunen Farbstoff, mit Diazosalzen liefert es Chrysoïdine, mit Nitrosodimethylanilin einen dem Toluylenblau analogen Farbstoff (238).

Diallyldiamidoxyloldithioharnstoff, $C_{16}H_{22}N_4S_2$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5)_2$. Aus Diamidoxylol und Allylsenföl. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen. Schmilzt unzersetzt bei 112·5° (270).

3) Diamido-p-Xylol, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH_2} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{5}{NH_2}$. Entsteht aus Amidoazometaparaxylol (aus käuflichem Xylidin) (271) oder Amidoazoparaxylol (264), $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$, bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure; aus Xylochinondioxim, $C_6H_2(CH_3)_2(NOH)_2$, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure (272); durch Reduction von Nitroxylidin, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2$ (1:2:4:5), mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure (273). — Krystallisirt aus Benzol in weissen, luftbeständigen Nadeln vom Schmp. 150° (271); Schmp. 146·5 bis 147° (264). Blättchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen (272). Wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwieriger in Benzol und Aether. Bei der Oxydation liefert es p-Xylochinon.

Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Farblose, glänzende Blättchen, welche in Wasser und heissem Alkohol löslich sind (271, 272).

Sulfat, $C_8H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$. Krystallmehl; selbst in heissem Wasser fast unlöslich (273).

Methyldiamido-p-Xylol, $C_9H_{14}N_2$, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NH(CH_3)} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{5}{NH_2}$. Aus p-Nitroso-p-Methylxylidin durch Zinn und Salzsäure. — Krystallisirt in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 83°, welche sich im feuchten Zustand leicht dunkel färben. In Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Die Salze sind farblos, werden aber an der Luft blau (236).

Chlorhydrat. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, Eisenchlorid färbt die Lösung tief violett bis blau (236).

Zinndoppelsalz. Weisse Nadeln (236).

Triamidoxylole, $C_8H_{13}N_3$, $C_6H(CH_3)_2\cdot(NH_2)_3$.

Triamido-m-Xylol, $C_6H.\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{NH_2}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{NH_2}\cdot\underset{6}{NH_2}$. Wird durch Reduction von Trinitro-m-Xylol mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. — Weisse, sich an der Luft bräunende Nadeln, welche sublimiren. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 140 bis 150° (192).

Xylylalkohole, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2(OH)$ und Xylylenalkohole,

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot OH\\ \diagdown CH_2\cdot OH\end{matrix}.$$

1) o-Xylylalkohol, o-Tolylcarbinol, o-Tolubenzylalkohol, $C_8H_{10}O$, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_2}(OH)$. Entsteht aus o-Toluylsäurealdehyd durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser (274); bei 10stündigem Kochen von o-Xylylbromid, $C_6H_4\cdot CH_3\cdot CH_2Br$, mit der 40- bis 50fachen Gewichtsmenge alkalihaltigem Wasser (275); aus o-Tolubenzylamin, $C_6H_4\cdot CH_3\cdot CH_2(NH_2)$, beim Behandeln mit Kaliumnitrit (189). — Nadeln, Schmp. 54°; Siedep. 210° (274). — Schmp. 34.2°; Siedep. 217° unter 757 Millim. Druck (275). — Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 31° (189). — Löslich in 100 Thln. kalten Wassers und 66 Thln. heissen Wassers. Spec. Gew. der festen Verbindung = 1·08; spec. Gew. bei 40° = 1·023 (275). Leicht löslich in Aether, Chloroform und absolutem Alkohol. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bildet sich o-Toluylaldehyd, durch Kaliumpermanganat o-Toluylsäure.

2) m-Xylylalkohol, m-Tolylcarbinol, $C_8H_{10}O$, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_2}(OH)$. Durch Verseifen von m-Xylylacetat, $C_6H_4\cdot CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O$, (s. u.) (276) und aus m-Xylylbromid (275) gewonnen. — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche unter 740 Millim. Druck bei 215° siedet; spec. Gew. bei 17° = 0·9157 (276). Siedep. 217°; spec. Gew. bei 0° = 1·036. Löslich in 20 Thln. kaltem, etwas leichter in warmem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Bleibt bei —21° noch flüssig. Oxydation mit Kaliumpermanganat ergiebt m-Toluylsäure (275).

m-Xylyläthyläther, $C_{10}H_{14}O$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Beim Kochen von m-Xylylbromid mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Farblose Flüssigkeit, welche unter 740 Millim. Druck bei 202° siedet. Spec. Gew. bei 17° = 0·9302 (276).

m-Xylylacetat, $C_{10}H_{12}O_2$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_3O$. Farblose, aromatisch riechende, bei 226° siedende Flüssigkeit (276). Dasselbe Acetat erhielt VOLLRATH durch Erhitzen des aus Theerxylol dargestellten Chlorids mit Silberacetat (277).

3) p-Xylylalkohol, p-Tolylcarbinol, $C_8H_{10}O$, $C_6H_4\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{4}{CH_2}(OH)$. Wurde durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf p-Toluylsäurealdehyd, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot COH$, gewonnen und Toluenylalkohol genannt (278); entsteht auch bei der Behandlung von p-Tolubenzylamin, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$, mit Kaliumnitrit (189). — Krystallisirt in weissen Nadeln, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und sich daraus in Oeltröpfchen abscheiden, die zu feinen Nadeln erstarren. Schmp. 58·5 bis 59·5°; Siedep. 217°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (278).

p-Xylyläthyläther, $C_{10}H_{14}O$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus p-Xylylbromid und alkoholischer Kalilösung. — Farblose Flüssigkeit, die unter 740 Millim. Druck bei 203° siedet. Spec. Gew. bei 17° = 0·9304 (276).

1. o-Xylylenalkohol, o-Tolylenalkohol, Phtalalkohol, $C_8H_{10}O_2$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}H_2(OH) \cdot \underset{2}{C}H_2(OH)$. Wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende Lösung von Phtalylchlorid in Eisessig gewonnen (279); entsteht auch beim Kochen von o-Xylylenbromid, $C_6H_4 \cdot (CH_2 \cdot Br)_2$, mit Sodalösung (280) oder Potaschelösung (281). — Rhombische, bitter schmeckende Tafeln, welche bei 64·2 bis 64·8° schmelzen. Die sublimirte oder aus Wasser krystallisirte Verbindung schmilzt bei 62·5°. Löst sich in 4 Thln. Aether bei 18°, viel leichter in Wasser und Alkohol, weniger in Benzol (281). Kaliumpermanganat oder Chromsäurelösung oxydiren den Alkohol zu Phtalsäure, Salpetersäure liefert nur Phtalid; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor wird er zu Orthoxylol reducirt (279).

Der Phtalalkohol wird von concentrirter Schwefelsäure unter vorübergehender Rothfärbung verharzt (279). Wendet man einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure, welche mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, an (20 Thle. Säure auf 1 Thl. Alkohol), so scheidet sich bei ca. 70° ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_3$ ab. Im Allgemeinen ist diese Verbindung nicht zu isoliren, indem sie in einen festen Körper $(C_8H_8O)_n$ übergeht; derselbe ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Anilin; mit Natronlauge kann er gekocht werden, ohne sich zu verändern; schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung (282). Vergl. auch (283).

o-Xylylenäthyläther, $C_{12}H_{18}O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot O\ C_2H_5)_2$. Bildet sich bei 1 bis 1½stündigem Kochen von o-Xylylenbromid mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali. Leichtes, farbloses, angenehm riechendes Oel, welches unter 720 Millim. Druck bei 247 bis 249° siedet. Mit Wasserdämpfen flüchtig (258).

o-Xylylenacetat, $C_{12}H_{14}O_4$, $C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Alkohol. Schmilzt bei 37° und siedet ohne Zersetzung (279).

Tetrachlorxylylenoxyd, $C_8H_4Cl_4O$, $C_6Cl_4 {<}^{CH_2}_{CH_2}{>} O$. 7·7 Grm. Tetrachlorphtalsäure, 2 Grm. rother Phosphor, und 3·5 Cbcm. Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° werden 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser behandelt, mit Natronlauge ausgekocht, und der Rückstand aus Toluol umkrystallisirt. Lange, bei 218° schmelzende Nadeln. Schwer löslich selbst in heissem Alkohol, ziemlich reichlich in heissem Benzol, Toluol und Eisessig (284).

o-Xylylensulfid, C_8H_8S, $C_6H_4 {<}^{CH_2}_{CH_2}{>} S$. Eine alkoholische Lösung von o-Xylylenbromid wird mit einem grossen Ueberschuss einer gesättigten, wässrigen Lösung von Schwefelkalium bis zum Verschwinden des Geruches nach Xylylenbromid gekocht; das entstandene Sulfid ist mit Wasserdämpfen überzutreiben und dem Destillat durch Aether zu entziehen. — Farbloses, stark nach Mercaptan riechendes, nicht unzersetzt siedendes Oel, welches etwas über 0° zu grossen Krystallen erstarrt. Verwandelt sich beim Aufbewahren schnell in ein schwarzes Harz (258).

2) m-Xylylenalkohol, m-Tolylenalkohol, Isophtalalkohol, $C_8H_{10}O_2$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}H_2(OH) \cdot \underset{3}{C}H_2(OH)$. Entsteht beim Kochen von m-Xylylenbromid mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcarbonat. — Schmp. 46 bis

47°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Sublimirt. Spec. Gew. bei 53° = 1·135; bei 18° = 1·161 (281).

Metaxylylenäthyläther, $C_{12}H_{18}O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. Bildet sich beim Erhitzen des m-Xylylenbromids mit alkoholischem Kali. — Oelige Flüssigkeit, welche bei 247 bis 249° siedet und von Chromsäurelösung glatt zu Isophtalsäure oxydirt wird (285).

3) p-Xylylenalkohol, p-Tolylenalkohol, Tollylenglycol, $C_8H_{10}O_2$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_2}(OH) \cdot \underset{4}{CH_2}(OH)$. Wird durch 2- bis 3stündiges Erhitzen des Chlorids oder Bromids mit dem 30fachen Gewicht Wasser auf 170 bis 180° erhalten (283). Entsteht auch aus Terephtalaldehyd bei der Einwirkung von concentrirter wässriger Natronlauge neben Terephtalsäure und der Alkoholsäure, $C_6H_4 \cdot CO_2H$, $CH_2(OH)(1:4)$ (286). — Glänzende, bei 112 bis 113° schmelzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Geht bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Terephtalsäure über (283).

p-Xylylenmonoäthyläther, $C_{10}H_{14}O_2$, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von p-Xylylenchlorid mit sehr concentrirtem, alkoholischen Kali auf 100°. Angenehm riechende, bei 250 bis 252° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist (287).

p-Xylylenacetat, $C_{12}H_{14}O_4$, $C_6H_4(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O)_2$. Entsteht, wenn man Xylylenchlorid 2 Stunden lang mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetat auf 150° erhitzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus letzterem in harten, glänzenden, bei 47° schmelzenden Blättchen, welche campherartig schmecken (283).

p-Xylylenmonobenzoat, $C_{15}H_{14}O_3$, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. p-Xylylenchlorid und benzoësaures Natron werden in alkoholischer Lösung 48 Stunden auf 100° erhitzt. — Krystallisirt in langen, dünnen Nadeln. Schmp. 73 bis 74°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (283).

Dimethylbenzoësäuren, Xylylsäuren*), $C_9H_{10}O_2$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.
Derivate des o-(1·2-)Xylols.

1) Hemellithylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot \underset{3}{CO_2H}$. Erhält man durch Oxydation von v-Trimethylbenzol (Hemellithol) mit verdünnter Salpetersäure. —

*) 1) JACOBSEN, Ber. 1886, pag. 2518. 2) FITTIG und LAUBINGER, Ann. 151, pag. 269. 3) FREY u. HOROWITZ, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 113. 4) FREY u. HOROWITZ, Ber. 1891, pag. 266 Ref. 5) STAHL, Ber. 1890, pag. 988. 6) CLAUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 396. 7) JACOBSEN, Ber. 1878, pag. 17. 8) KREYSLER, Ber. 1885, pag. 1711. 9) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 2374. 10) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 52. 11) LELLMANN u. BENZ, Ber. 1891, pag. 2114. 12) LELLMANN u. BONHÖFFER, Ber. 1887, pag. 2118. 13) GUNTER, Ber. 1884, pag. 1608. 14) KEKULÉ, Ann. 137, pag. 186. 15) ADOR u. MEIER, Ber. 1879, pag. 1968. 16) GATTERMANN u. ROSSOLYMO, Ber. 1890, pag. 1196. 17) GASIOROWSKI u. MERZ, Ber. 1885, pag. 1011. 18) LIEBERMANN u. BIRNKOFF, Ann. 240, pag. 286. 19) SÜSSENGUTH, Ann. 215, pag. 244. 20) SCHAPER, Zeitschr. f. Chem., 1867, pag. 13. 21) CLAUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 483. 22) AHRENS, Ann. 271, pag. 18. 23) JACOBSEN u. MEYER, Ber. 1883, pag. 190. 24) CLAUS u. WOLLNER, Ber. 1885, pag. 1856. 25) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 2110. 26) GATTERMANN u. SCHMIDT, Ber. 1887, pag. 858. 27) RADZISZEWSKI u. WISPEK, Ber. 1882, pag. 1743. 28) RADZISZEWSKI u. WISPEK, Ber. 1885, pag. 1279. 29) SENKOWSKI, Monatshefte f. Chem. 1888, pag. 854. 30) HEILMANN, Ber. 1890, pag. 3157. 31) GYSAE, Ber. 1893, pag. 2481. 32) BORNEMANN, Ber. 1884, pag. 1462. 33) CLAUS u. KROSEBERG, Ber. 1887, pag. 2051. 34) CLAUS u. WEHR, Journ. f. pr. Chem. (2) 44, pag. 85. 35) RUHEMANN, Ber. 1891, pag. 3965. 36) STRASSMANN, Ber. 1889, pag. 1229. 37) COHN, Ber. 1891, pag. 3854.

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, spröden, glasglänzenden Prismen, welche bei 144° schmelzen und selbst in heissem Wasser nur wenig löslich sind. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (1).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, büschelförmig vereinigten Prismen. Liefert bei der Destillation mit Kalk o-Xylol (1).

Sulfamindimethylbenzoësäure, Sulfaminhemellithylsäure, $C_9H_{11}NSO_4$, $C_6H_2\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{3}{CO_2H}\cdot\underset{5}{SO_2NH_2}$. Ensteht neben der isomeren Verbindung $C_6H_2\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CO_2H}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{5}{SO_2NH_2}$, (s. u.) bei der Oxydation von Hemellitholsulfamid, $C_6H_2\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{5}{SO_2NH_2}$, mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung. Trennung mit Hilfe der Bariumsalze. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, flachen Nadeln. Schmp. 238°. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die in Wasser leicht lösliche, in zarten Blättchen krystallisirende Sulfohemellithylsäure, welche bei weiterem Erhitzen auf 180 bis 190° in Hemellithylsäure übergeht (1).

Bariumsalz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 5H_2O$. Kleine, derbe, harte, quadratische Tafeln. Ziemlich schwer löslich (1).

2) Paraxylylsäure, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{2}{CH_3}\cdot\underset{4}{CO_2H}$. Entsteht neben Xylylsäure, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{CO_2H}$, bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure (2).

Man kocht Pseudocumol ungefähr einen Tag mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler und destillirt das Reactionsprodukt mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und von Neuem destillirt. — Nitropseudocumol geht über, während aus dem Rückstand nach dem Eindampfen durch Salzsäure das Säuregemisch abzuscheiden ist. Dasselbe wird abfiltrirt und zur Entfernung geringer Mengen von Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten werden die Säuren abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, in Natriumcarbonat gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällt und zur Trennung in die Calciumsalze übergeführt. Bei der Krystallisation scheidet sich zuerst das schwerer lösliche Salz der Paraxylylsäure ab, später das der Xylylsäure (2).

Bildet sich ferner bei der Einwirkung von Essigsäure auf o-Xylol bei Gegenwart von Chlorzink und Phosphoroxychlorid (3, 4); aus Aethyl-o-Xylol, $C_6H_3\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot C_2H_5$(1:2:4), durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (5); aus o-Xylyl-Methylketon, $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (6).

Das Nitril entsteht aus dem Kaliumsalz der o-(1·2-)Xylol-4-Sulfonsäure (7) oder aus Tri-o-Xylenylphosphat, $PO\cdot(O\cdot C_8H_9)_3$ (8), beim Schmelzen mit Cyankalium; der Aethylester beim Erhitzen von Monobrom-o-Xylol, $C_6H_3\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot Br$(1:2:4), mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam (9); das Amid aus o-Xylol und Harnstoffchlorid, $Cl\cdot CO\cdot NH_2$, in Gegenwart von Aluminiumchlorid (10).

Scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung, selbst bei sehr langsamem Erkalten, in voluminösen, kaum krystallinischen Flocken ab, beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung in grossen, concentrisch gruppirten, farblosen Prismen. Schmilzt bei 163° und sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Xylidinsäure, $C_6H_3\cdot CO_2H\cdot CO_2H\cdot CH_3$(1 : 4 : 3) über (2).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in weichen, weissen, nicht durchsichtigen Spiessen (2).

Bariumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$. Harte, sternförmig oder büschelförmig gruppirte Nadeln (2).

Paraxylylamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 130 bis 131° (10).

Methylphenyl-p-Xylylamid, $C_{16}H_{17}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CON(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus o-Xylol und Methylphenylharnstoffchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Grosse, fleischfarbene Krystalle. Schmp. 78° (11).

p-Xylyldiphenylamid, $C_{21}H_{19}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CON(C_6H_5)_2$. Aus o-Xylol, Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N \cdot COCl$, und Aluminiumchlorid. — Kleine, weingelbe Prismen, welche leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in heissem Aether und Petroläther löslich sind. Schmelzpunkt 134 bis 136° (12).

Nitril, C_9H_9N, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CN$. Farbloses, leicht bewegliches Oel, von benzaldehydartigem Geruch, welches in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich ist. Siedet bei 230 bis 232° (8).

Brom-p-Xylylsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_2 \cdot Br \cdot (CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Durch Bromiren von p-Xylylsäure erhalten. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind. Schmp. 189° (13).

Kaliumsalz: In Wasser leicht lösliche, kleine Nadeln (13).

Calciumsalz: Farblose, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen (13).

Bariumsalz: Derbe, zu Drusen vereinigte Naldeln (13).

Cadmiumsalz: In Wasser leicht lösliche, flache, weisse Prismen (13).

Kupfersalz: Kleine, hellblaue, rhombische Tafeln (13).

Derivate des m-(1·3-)Xylols.

1) v-Xylylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CO_2H} \cdot \underset{3}{CH_3}$. Bildet sich, wenn man das Kaliumsalz der m-(1·3-)Xylol-2-Sulfonsäure mit Natriumformiat schmilzt. — Krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln. Schmp. 97 bis 99°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser leichter löslich als die beiden anderen sich vom m-Xylol ableitenden Monocarbonsäuren: Xylylsäure und Mesitylensäure (7).

Sulfamindimethylbenzoësäure, $C_9H_{11}NSO_4$, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CO_2H} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{SO_2NH_2}$. Entsteht gleichzeitig mit einer isomeren Verbindung bei der Oxydation von Hemellitholsulfamid mit schwach alkalischer Kaliumpermanganatlösung (cf. unter Hemellithylsäure, pag. 340). Krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten, mikroskopischen Nadeln. Schmp. 174° (1).

Bariumsalz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 4H_2O$. Leicht löslich, krystallisirt in feinen, strahlig vereinigten Nadeln (1).

2) Xylylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{CO_2H}$. Wurde zuerst durch Einwirkung von Kohlendioxyd und Natrium auf 4-Brom-m-Xylol erhalten (14). Entsteht neben p-Xylylsäure (s. dort) bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure (2); aus m-Xylol und Eisessig in Gegenwart von Chlorzink und Phosphoroxychlorid (3, 4); bei der Oxydation von Aethyl-m-Xylol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5(1:3:4)$, mit verdünnter Salpetersäure (5); aus 1·3-Xylol-4-sulfonsaurem Kalium beim Zusammenschmelzen mit Natriumformiat (7). — Man leitet in ein Gemisch von m-Xylol und Aluminiumchlorid Kohlenoxychlorid und erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100°, wobei sich das Chlorid, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot COCl$, bildet, welches durch Wasser zerlegt wird (15).

Das Amid wird erhalten aus m-Xylol und Harnstoffchlorid, $Cl\cdot CO\cdot NH_2$ (10), oder Cyansäure und Salzsäure (16) in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das Nitril entsteht: Beim Erhitzen von Formyl-m-Xylid mit überschüssigem Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre (17); bei der Destillation von Tri-m-Xylenylphosphat, $PO(O\cdot C_8H_9)_3$, mit Cyankalium (8); aus m-Xylidin mittelst der SANDMEYER'schen Reaction (18).

Eine Lösung von 12 Grm. m-Xylidin in 20 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·17 und 80 Grm. Wasser wird allmählich mit der Lösung von 7 Grm. Natriumnitrit in 20 Grm. Wasser versetzt, worauf die Mischung in dünnem Strahl in die auf 90° erwärmte Kupfercyanürlösung gegossen wird. Man destillirt das Nitril mit Wasserdampf über, wäscht es mit Natronlauge und führt es dann am vortheilhaftesten durch Erwärmen mit 85proc. Schwefelsäure im offenen Gefäss zuerst in m-Xylidinsäureamid über, und dieses dann durch 2stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° in die Säure (18).

Die Säure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln; bildet bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung grosse, farblose, wasserhelle, monokline Prismen. Schmelzpunkt 126°, Siedep. 267° unter 727 Millim. Druck. Leicht löslich in Aether und Alkohol; mit Wasserdämpfen flüchtig; lässt sich unzersetzt sublimiren. Wird durch verdünnte Salpetersäure oder durch verdünntes Chromsäuregemisch in Xylidinsäure, $C_6H_3\cdot CO_2H\cdot CO_2H\cdot CH_3$(1:4:3) übergeführt.

Ammoniaksalz: Kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen, welche sich schon auf dem Wasserbade zersetzen (15).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$. Scheidet sich aus der stark concentrirten wässrigen Lösung in harten, farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen ab, welche sich selbst beim Kochen mit Wasser nur langsam lösen (2, 15).

Bariumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 8H_2O$ (?). Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure als strahlig krystallinische Masse zurück (2). Krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in dicken, harten Blättern (15). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei ca. 160°.

Silbersalz, $C_9H_9O_2Ag$. Krystallisirt aus siedendem Wasser oder Alkohol in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln (15).

Xylylsäurechlorid, C_9H_9OCl, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot COCl$. Bildet sich beim Schmelzen der Säure mit Phosphorpentachlorid. Farblose Flüssigkeit, die bei 234 bis 236° siedet und sich an feuchter Luft ziemlich schnell zersetzt. Erstarrt beim Abkühlen zu büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 25·5° schmelzen (15).

Xylylamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CONH_2$. Darstellung s. ob. — Wird auch durch Zusammenreiben des Chlorids mit Ammoniumcarbonat erhalten (15). Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 180° schmelzen (10, 16). Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt in feinen Nadeln. Wird durch Natronlauge nicht zersetzt, dagegen entsteht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° im Rohr Xylylsäure. Bildet mit Säuren (z. B. Salzsäure) Salze, welche durch Wasser zerlegt werden (15).

Xylylanilid, $C_{15}H_{15}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CONH\cdot C_6H_5$. Aus Xylylsäurechlorid und Anilin. — Kurze, zu Büscheln vereinigte Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 138·5°. Selbst in heissem Wasser sehr wenig löslich (15).

Methylphenylxylylamid, $C_{16}H_{17}NO$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot CON(CH_3)C_6H_5$. Lässt sich aus m-Xylol, Methylphenylharnstoffchlorid und Aluminiumchlorid darstellen. Krystallisirt aus Ligroïn in kleinen, hellgelben, bei 54° schmelzenden Krystallen (11).

Xylyldiphenylamid, $C_{21}H_{19}NO$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot CON(C_6H_5)_2$. Aus m-Xylol, Diphenylharnstoffchlorid und Aluminiumchlorid. Krystallisirt aus Alkohol in weingelben, monoklinen Krystallen. Schmp. 141 bis 142°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, kaltem Chloroform; schwer in heissem Aether; kaum in heissem Petroläther (12).

Xylonitril, C_9H_9N, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot CN$. Darstellung s. ob. Farblose, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, welche bei 222° siedet und bei niedriger Temperatur in eine weisse, krystallinische Masse übergeht. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol und Aether leicht löslich (17, 8).

Bromxylylsäure, Monobrompseudocumolsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_2\cdot Br\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot CO_2H$(1:2:4:5). Entsteht aus Brompseudocumol durch Oxydation mit der doppelten Gewichtsmenge Chromsäure in Eisessiglösung (19); wird auch durch Bromirung von Xylylsäure in Eisessig gewonnen (13). — Krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Nädelchen. Schmp. 172 bis 173° (19), 174° (13). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in Salzsäure und Benzol. Vorsichtig erhitzt sublimirt sie in matten, compakten Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H_2\cdot Br\cdot(CH_3)_2\cdot CO_2K + xH_2O$. Feine, concentrisch gruppirte Nadeln oder bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels compaktere Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. Verwittert an der Luft und wird über Schwefelsäure vollständig wasserfrei (19)

Calciumsalz, $[C_6H_2\cdot Br\cdot(CH_3)_2\cdot CO_2]_2Ca + 2H_2O$. Feine, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln (19).

Bariumsalz, $[C_6H_2\cdot Br\cdot(CH_3)_2\cdot CO_2]_2Ba + 6H_2O$. Zarte, baumartig verzweigte Nadelbüschel, welche sich in Wasser leicht lösen (19).

Die Salze der Schwermetalle zersetzen sich sehr leicht (19).

Nitroxylylsäuren, $C_9H_9NO_4$.

a) $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{3}{CH_3}\cdot \underset{4}{CO_2H}\cdot \underset{6}{NO_2}$. Entsteht aus Nitropseudocumol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (20); durch Oxydation von Nitro-m-Xylyl-Methylketon mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (21); aus dem Nitril (1½ Grm.) (s. dort) bei 4½ stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (8 Grm.) auf 145 bis 155° (22). Krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln. Schmp. 195° (20, 21); Schmp. 196 bis 197° (22). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in kochendem Wasser. Sublimirt. Geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Amidoverbindung vom Schmp 175° über.

Calciumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln (20).

Bariumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 9H_2O$. Feine Nadeln; in Wasser leicht löslich (20).

Amid, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot NO_2\cdot CONH_2$. Aus dem Chlorid und Ammoniak. Bei 183° schmelzende Krystalle (22).

Aethylester, $C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2\cdot CO_2C_2H_5$. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure dargestellt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in spröden, bei 75 bis 76° schmelzenden Nadeln (22).

Nitril, $C_6H_2\cdot(CH_3)_2\cdot NO_2\cdot CN$. Aus Nitroxylidin nach der SANDMEYER'schen Methode. Krystallisirt aus Alkohol in zolllangen Nadeln. Schmp. 108 bis 109° (22).

b) $C_6H_2\cdot \underset{1}{CH_3}\cdot \underset{2}{NO_2}\cdot \underset{3}{CH_3}\cdot \underset{4}{CO_2H}$. Aus dem entsprechenden Nitro-m-Xylyl-Methylketon durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Farblose Nadeln oder Säulchen. Schmp. 135°. In kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether und heissem Wasser reichlich löslich (21).

Bariumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ba$. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, rundlichen Körnern; in kaltem Wasser schwer löslich (21).

Dinitroxylylsäure, $C_9H_8N_2O_6$, $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{CO_2H} \cdot \underset{6}{NO_2}$. Wird aus dem entsprechenden Dinitro-m-Xylyl-Methylketon durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhalten. — Weisses Pulver von kleinen, glänzenden Krystallen. Sulblimirt in langen, seideartigen Nadeln; Schmp. 199 bis 200°. In kaltem Wasser kaum, in heissem schwer, in Alkohol Aether, Chloroform, Eisessig leicht löslich. Die Salze sind in trockenem Zustand sehr explosiv (21).

Durch Behandlung von Xylylsäure mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine bei 197° schmelzende Dinitroxylylsäure (3).

Kaliumsalz. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kleinen Kryställchen ab; zerfliesslich (21).

Bariumsalz, $(C_9H_7N_2O_6)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Schüppchen (21).

Calciumsalz, $(C_9H_7N_2O_6)_2Ca$. Warzenförmig vereinigte, schmale Blättchen (21).

Silbersalz, $C_9H_7N_2O_6Ag$. Weisser, käsiger, auch in heissem Wasser kaum löslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen ein gelblichweisses, amorphes Pulver darstellt (21).

Sulfaminxylylsäure, $C_9H_{11}NSO_4$, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{4}{CO_2H} \cdot \underset{6}{SO_2NH_2}$. Entsteht durch Oxydation von Pseudocumolsulfamid, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot SO_2NH_2$ (1:3:4:6), mit Chromsäuremischung oder alkalischer Kaliumpermanganatlösung. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, feinen Nadeln. Schmp. 268°. In Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd ober beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 210° entsteht Xylylsäure (23).

Kaliumsalz, $C_9H_{10}NSO_4K + H_2O$. Derbe, glasglänzende, rhombische Tafeln; leicht löslich (23).

Ammoniaksalz. Kleine, zarte Nadeln (23).

Calciumsalz. Krystallisirt nicht. Die Lösung trocknet zu einer zähen, halb flüssigen Masse ein (23).

Bariumsalz, $(C_9D_{10}NSO_4)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Undeutlich krystallisirte Masse (23).

3) Mesitylensäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{CO_2H}$. cf. dieses Handwörterbuch Bd. VII, pag. 208.

Derivate des p-(1·4-)Xylols.

Isoxylylsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CO_2H} \cdot \underset{4}{CH_3}$. Entsteht durch Oxydation von Methyl-p-Xylylketon (24) oder Aethyl-p-Xylol (5) mit verdünnter Salpetersäure; aus p-Xylol und Eisessig unter Einwirkung von Chlorzink und Phosphoroxychlorid (3, 4).

Der Aethylester wird erhalten durch Erhitzen von Brom-p-Xylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäthylester auf 110° (25); das Amid aus p-Xylol, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid (26, 10).

In heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sublimirt in langen, zarten Nadeln. Schmp. 132°. Siedep. 268°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Xylidinsäure, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot CO_2H$ (1:2:4) (25).

Kaliumsalz. Krystallisirt aus seiner syrupdicken Lösung in langen Prismen oder Nadeln (25).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$. Harte Krusten; mässig leicht löslich in Wasser, und zwar in der Hitze nicht viel reichlicher als in der Kälte (25).

Bariumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$. Sehr kleine, leicht lösliche Nadeln (25).

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt; mit Kupfersulfat einen hell blaugrünen, in der Hitze wenig löslichen, amorphen Niederschlag, der sich in mikroskopische, rosettenförmig gruppirte Nadeln umwandelt; mit Bleinitrat eine weisse, in heissem Wasser reichlich lösliche Fällung; mit Eisenchlorid einen hell-gelbbraunen, auch in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag (25).

Isoxylylamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CONH_2$. Darstellung s. oben. Wird auch aus dem Chlorid durch Zusammenreiben mit Ammoniumcarbonat erhalten. — Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, spröden Nadeln. Schmp. 186°. In Alkohol sehr leicht löslich (25, 26, 10).

Methylphenylxylylamid, $C_{16}H_{17}NO$, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CON(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus p-Xylol, Methylphenylharnstoffchlorid und Aluminiumchlorid. Schmp. 74°. Krystallisirt aus Aether in rosafarbenen Blättchen (11).

α-Xylylsäuren, Tolylessigsäuren, $C_9H_{10}O_2$, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2 \cdot CO_2H}$.

1) o-Tolylessigsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{}{\underset{1}{C}}H_3 \cdot \underset{2}{C}H_2(CO_2H)$. Wurde aus dem durch Einwirkung von Cyankalium auf o-Xylylbromid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$, erhaltenen Nitril dargestellt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmp. 88 bis 89°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Kaliumpermanganat oxydirt zu Phtalsäure (27, 28).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Sternartig vereinigte, seideglänzende Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 3 Mol. Krystallwasser (27).

Silbersalz. Weisser Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in Blättchen krystallisirt (27).

o-Toluylacetamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO \cdot NH_2)$. Aus dem Nitril durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Kalihydrat. Krystallisirt aus Wasser in Blättchen. Schmp. 161°. Sublimirt unzersetzt. In Aether und kaltem Wasser schwer, in siedendem Alkohol und Wasser leicht löslich (28).

Orthoxylylcyanid, C_9H_9N, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CN)$. Farblose, bei 244° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 22° = 1·0156 (28).

2) m-Tolylessigsäure, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{C}H_3 \cdot \underset{3}{C}H_2(CO_2H)$. Das Nitril entsteht aus m-Xylylbromid und Cyankalium (27, 28, 29).

Die beste Ausbeute an Nitril erlangt man, wenn man in das in heissem 70proc. Alkohol gelöste Kaliumcyanid eine Mischung von Xylylbromid und Alkohol von 95 § eintropfen lässt (29).

Das Nitril wird durch 4- bis 5stündiges Erhitzen mit der 3fachen Menge rauchender Salzsäure auf 100° im Rohr in die Säure übergeführt (30). — Atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 61°. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht m-Xylalphtalid, $C_6H_4{<}^{C = \overset{3}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_3}_{CO}{>}O$ (30); mit Diphenylmaleïnsäureanhydrid m-Xylaldiphenylmaleïd,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - C = \overset{3}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_3 \\ \| \qquad\quad >O \\ C_6H_5 \cdot C - CO \end{matrix}$$

(31).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, welche über Schwefelsäure 1½ Mol. Krystallwasser verlieren (27).

Silbersalz. Käsiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt (27).

m-Tolylessigsäuremethylester, $C_{10}H_{12}O_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO_2CH_3)$. Wird durch Sättigung einer Lösung der Säure in der 5fachen Menge Methylalkohols mit Chlorwasserstoff erhalten. — Bei 228 bis 229° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. bei 17·5° = 1·044 (29).

m-Tolylessigsäureäthylester, $C_{11}H_{14}O_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$ Flüssigkeit, welche bei 237 bis 238° siedet. Spec. Gew. bei 17·5° = 1·018 (29).

m-Toluylacetamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CONH_2)$. Aus dem Nitril bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Kalihydrat. — Krystallisirt aus Wasser in platten Nadeln, welche bei 141° schmelzen und unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser und Aether schwer löslich, leichter in siedendem Wasser und heissem Alkohol (28).

Metaxylylcyanid, C_9H_9N, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CN)$. Darstellung s. oben. — Farblose Flüssigkeit, welche bei 240 bis 241° siedet. Spec. Gew. bei 22° = 1·0022 (28).

Dinitro-m-Tolylessigsäure, $C_9H_8N_2O_6$, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO_2H)$. Eine Lösung von m-Tolylessigsäure in concentrirter Salpetersäure wird einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Wasser gegossen. — Krystallisirt aus Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 173 bis 174°. Die Salze der Säure zersetzen sich in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in Dinitroxylol und kohlensaures Salz (29).

Methylester, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO_2CH_3)$. Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhalten. Gelbliche Flüssigkeit, welche erst nach längerem Stehen erstarrt. Krystallisirt aus Benzin in dünnen, gelblichen Nädelchen. Schmelzpunkt 41° (29).

Aethylester, $C_6H_2.(NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$. Krystallisirt aus Benzin in Nädelchen vom Schmp. 68° (29).

m-Toluylamidoessigsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(NH_2)CO_2H$. Das Nitril entsteht, wenn man m-Methylmandelsäurenitril, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$, mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks im verschlossenen Gefäss 8 bis 9 Stunden bei 100° digerirt; es wird durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure verseift. — Wird aus der wässrigen Löung durch Alkohol und Aether in mikroskopischen, weissen, sechsseitigen Blättchen gefällt. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt gegen 230°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform (32).

m-Toluylanilidoessigsäure, $C_{15}H_{15}NO_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus dem Amid durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen, silberglänzenden Blättchen, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn sind. Schmilzt unter Zersetzung bei 137 bis 139° (32).

Aus der Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Kupfersulfat ein hellgrünes, krystallinisches, Kupfersalz; durch Bleiacetat ein in vielem Wasser lösliches Bleisalz; durch Zinksalz in concentrirter Lösung ein weisses Zinksalz; durch Silbernitrat ein weisses, käsiges, schwer lösliches, an der Luft sich schnell schwärzendes Silbersalz gefällt (32).

m-Toluylanilidoessigsäureamid, $C_{15}H_{16}N_2O$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$. Wird erhalten, wenn man m-Toluylanilidoessigsäurenitril in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung nach 24 Stunden in Wasser giesst und mit Ammoniak übersättigt. — Krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen, aus Benzol in verfilzten

Nadeln. Schmp. 127 bis 128°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform (32).

m-Toluylanilidoessigsäurenitril, $C_{15}H_{14}N_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. Eine ätherische Lösung von 1 Mol. m-Methylmandelsäurenitril (m-Toluylaldehydcyanhydrin) wird mit 1 Mol. Anilin in verschlossener Flasche 4 bis 5 Stunden auf 100° erwärmt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, zarten, farblosen, lebhaft glänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn. Zersetzt sich in alkoholischer Lösung allmählich (32).

3) p-Tolylessigsäure, $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_2}(CO_2H)$. Entsteht aus p-Tolylglyoxylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$, durch Reduction mit Jod, rothem Phosphor und warmem Wasser (33, 34).

Das Nitril wird aus p-Xylylbromid bei Einwirkung von Cyankalium in alkoholischer Lösung erhalten (27, 28) und durch 3stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung (35) oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr (36) verseift.

Das Amid wird gewonnen bei 5- bis 6stündigen Erhitzen von p-Tolylmethylketon mit einem Ueberschuss einer gesättigten Schwefelammoniumlösung und etwa 40% (vom Gewicht des Ketons) Schwefelpulver im geschlossenen Rohr auf 250°; zur Verseifung wird es mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und der 10- bis 20fachen Menge Wasser, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, gekocht (34).

Krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in Blättchen oder Nadeln. Schmp. 91°. Siedet bei 265 bis 267°, zuletzt unter geringer Zersetzung (35). Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser (27, 28, 34). — Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat) verwandeln die Säure in p-Toluylsäure oder Terephtalsäure (34). Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat p-Xylalphtalid,

$$C_6H_4 \begin{cases} C = \overset{4}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_3 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} ,$$

(35), mit Diphenylmaleïnsäureanhydrid: p-Xylaldiphenylmaleïd,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdot C \end{matrix} \begin{cases} C = \overset{4}{C}H \cdot C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 \\ \quad > O \\ CO \end{cases} \quad (37).$$

Natriumsalz, $C_9H_9O_2Na$. Weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln (36), 1 Mol. Krystallwasser enthaltend (33).

Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Krystallisirt aus concentrirter Lösung in seideglänzenden Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. auf dem Wasserbade 3 Mol. Krystallwasser (27, 34).

Bariumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$ (33).

Silbersalz, $C_9H_9O_2Ag$. Weisser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln krystallisirt (27).

Das Bleisalz bildet einen weissen, käsigen; das Kupfersalz einen hellgrünen; das Eisenoxydsalz einen röthlich-gelben Niederschlag (27).

Aethylester, $C_{11}H_{14}O_2$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 240° siedet (33).

p-Toluylacetamid, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CONH_2)$. Darstellung s. oben. Entsteht auch aus dem Nitril durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Kalihydrat bei gelindem Erwärmen (28). Krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen oder langen Nadeln. Schmp. 184° (28), 185° (34). Schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und heissem Alkohol. Sublimirt unzersetzt.

Paraxylylcyanid, C_9H_9N, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2(CN)$. S. oben. Farblose Flüssigkeit von stark aromatischen Geruch, welche bei 242 bis 243° siedet, und beim Abkühlen erstarrt Schmp. +18°. Spec. Gew. bei 22° = 0·9922 (28).

m-Nitro-p-Tolylessigsäure, $C_9H_9NO_4$, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{4}{CH_2}(CO_2H)$. Man löst p-Tolylessigsäure unter Vermeidung einer Erwärmung in dem 5fachen Gewicht rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52. Nach 2 bis 3 Wochen wird die Reactionsmasse in kaltes Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. — Farblose, glasglänzende Nadeln, welche bei 102° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Wasser. Sublimirt in kleinen Nadeln. Geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in m-Nitro-p-Toluylsäure über (34).

Natriumsalz, $C_9H_8NO_4Na + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, platte, in Wasser sehr leicht lösliche Nädelchen (34).

Bariumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Kleine, farblose Nadeln; etwas weniger leicht löslich, als das Natriumsalz (34).

Silbersalz, $C_9H_8NO_4Ag$. Lebhaft glänzende Blättchen, welche sich im feuchtem Zustande dunkel färben, im trocknen unverändert haltbar sind (34).

Kobaltsalz. Rosarothe, zu Warzen vereinigte Nadeln oder Spiesse (34).

m-Dinitro-p-Tolylessigsäure, $C_9H_8N_2O_6$, $C_6H_2 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{4}{CH_2}(CO_2H) \cdot \underset{6}{NO_2}$. Bildet sich beim Nitriren von p-Tolylessigsäure mit Salpeterschwefelsäure unter starker Kühlung. — Krystallisirt aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Wird durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung zu Dinitro-p-Toluylsäure oxydirt (34).

Natriumsalz, $C_9H_7N_2O_6Na + 5H_2O$. Farblose, flache Nadeln, oder lanzettförmige Blättchen (34).

Calciumsalz, $(C_9H_7N_2O_6)_2Ca$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, farblose, glasglänzende Säulen oder Prismen. Frei von Krystallwasser (34).

p-Tolylbromessigsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_4 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CHBr}(CO_2H)$. p-Tolylessigsäure (30 Grm.) wird in etwas Eisessig gelöst, mit Brom (32 Grm.) und dem 30fachen Gewicht Wasser versetzt und mehrere Tage der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt; die Tolylbromessigsäure scheidet sich in gelben Flocken ab. — Krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln. Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig; sehr wenig in kaltem Wasser (34).

Bariumsalz, $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 3H_2O$. Kleine, farblose, glänzende Blättchen; in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich (34).

Phosphorderivate*).

Xylylphosphorchlorüre, $C_8H_9Cl_2P$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot PCl_2$.

---

*) 1) WELLER, Ber. 1887, pag. 1718. 2) MICHAELIS u. PANECK, Ann. 212, pag. 236. 3) WELLER, Ber. 1888, pag. 1492. 4) ÇZIMATIS, Ber. 1882, pag. 2014.

1) m-Xylylphosphorchlorür, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{PCl_2}$. Bildet sich beim Erwärmen von m-Quecksilberxylyl mit Phosphorchlorür auf 230 bis 240° (1). Entsteht leicht neben geringen Mengen der isomeren Verbindung $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{5}{PCl_2}$ (von der es durch Destillation nicht zu trennen ist) aus m-Xylol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid (1, 2).

Darstellung. Ein Gemisch von 150 Grm. m-Xylol, 200 Grm. Phosphorchlorür und 30 Grm. sublimirtem Aluminiumchlorid wird erhitzt; nach 36 stündigem Kochen versetzt man mit (unter 100° siedendem) Petroläther, schüttelt wiederholt durch, hebt die obere Flüssigkeit, nachdem sie sich vollständig geklärt hat, ab und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Ausbeute 50 bis 60 Grm. (1).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 256 bis 258° siedet und an der Luft schwach raucht. Wird von Wasser in xylylphosphinige Säure verwandelt; vereinigt sich mit Chlor unter starker Wärmeentwicklung zu einem dickflüssigen, gelben Tetrachlorid, das durch Wasser in ein Oxychlorid, dann in die bei 194° schmelzende Xylylphosphinsäure übergeht (1).

2) p-Xylylphosphorchlorür, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{4}{CH_3}\cdot\underset{2}{PCl_2}$. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von p-Xylol und Phosphorchlorür erhalten. — Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 253 bis 254° siedet und bei —30° zu farblosen Nadeln erstarrt. Spec. Gew. bei 18° = 1·25 (3).

p-Xylylphosphortetrachlorid, $C_8H_9PCl_4$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot PCl_4$. Durch Zuleiten eines Chlorstromes zum abgekühlten Chlorür gewonnen (3). Farblose oder schwach gelb gefärbte krystallinische Masse, die bei ca. 60° schmilzt. Raucht stark an der Luft und liefert mit Wasser:

p-Xylylphosphoroxychlorid, $C_8H_9POCl_2$, $C_6H_3\cdot(CH_3)_2\cdot POCl_2$. Entsteht auch durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tetrachlorid. Dickliche, farblose Flüssigkeit. Siedep. 280 bis 281°. Spec. Gew. bei 18° = 1·31 (3).

m-Xylylphosphinige Säure, $C_8H_{11}PO_2$, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot P(OH)_2$. Aus rohem m-Xylylphosphorchlorür durch Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln. Schmp. 97 bis 98° (2).

Xylylphosphinsäuren, $C_8H_{11}PO_3$.

m-Xylylphosphinsäuren. Darstellung: Man leitet Chlor in rohes m-Xylylphosphorchlorür (aus reinem m-Xylol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid), kocht das entstandene Produkt längere Zeit mit Wasser und dampft ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt umkrystallisirt; man erhält 2 Säuren: α-m-Xylylphosphinsäure und β-m-Xylylphosphinsäure (1).

1) α-m-Xylylphosphinsäure, $C_6H_3\cdot\underset{1}{CH_3}\cdot\underset{3}{CH_3}\cdot\underset{4}{PO(OH)_2}$. Lange, derbe, weisse Nadeln. Schmp. 194°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1·5 Thle., bei 100° 6·9 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich m-Xylol und Phosphorsäure; durch Zusatz von Brom zur wässrigen Lösung der Säure entsteht unter Abspaltung von Phosphorsäure ein Gemisch gebromter Xylole. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Toluphosphinsäure, $CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO_2H\cdot PO(OH)_2$ (1).

Bariumsalz, $C_8H_9PO_3Ba + H_2O$. Scheidet sich nach Zusatz von Chlorbarium zur wässrigen Lösung der Säure beim Erhitzen in glänzenden Blättchen aus (1).

Silbersalz, $C_8H_9PO_3Ag_2$. Fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniaksalzes. Löslich in Ammoniak und Salpetersäure (1).

Cadmiumsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Cd + H_2O$. Farblose Blättchen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind, als in heissem (1).

Nickelsalz, $(C_8H_9PO_3H)_2Ni + H_2O$. Hellgrüne Krystalle (1).

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entstehen aus α-Xylylphosphinsäure 2 Nitroxylylphosphinsäuren, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot PO_3H_2$: Eine schwer lösliche, bei 182° schmelzende und eine leicht lösliche vom Schmp. 100° (1).

2) β-m-Xylylphosphinsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot \underset{5}{PO}(OH)_2$. Entsteht immer nur in untergeordneter Menge neben der vorhergehenden Säure. — Krystallisirt in schmalen Blättchen. Schmp. 161°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1·8 Thle., bei 100° 117·3 Thle. In Alkohol sehr leicht, auch in Aether löslich. Verhält sich gegen Alkalien und Brom, wie die α-m-Xylylphosphinsäure. Kaliumpermanganat liefert Toluphosphinsäure; durch Salpetersäure entsteht neben letzterer eine bei 107° schmelzende Nitrosäure. Die Salze sind denen der α-Säure sehr ähnlich, jedoch etwas leichter löslich als diese (1).

3) p-Xylylphosphinsäure, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot \underset{2}{PO}(OH)_2$. Aus p-Xylylphosphortetrachlorid oder -oxychlorid durch Zersetzen mit Wasser. Farblose Nadeln. Schmp. 179 bis 180°. In Wasser mässig leicht, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Zerfällt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in p-Xylol und Metaphosphorsäure. Wird durch Kaliumpermanganat zu einer Toluphosphinsäure oxydirt (3).

Kaliumsalz, $C_8H_9PO_3HK$, Krystalle; unlöslich im Alkohol (3).

Bariumsalz, $C_8H_9PO_3Ba$. Scheidet sich beim Erhitzen der mit Chlorbarium versetzten wässrigen Lösung der Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder lösen (3).

p-Nitroxylylphosphinsäure, $C_8H_{10}NPO_5$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot PO(OH)_2$, p-Xylylphosphinsäure wird in rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung in Wasser gegossen. Krystallisirt nach dem Eindampfen in fast farblosen Nadeln aus. Schmp. 224°. In Alkohol leicht, in Aether schwer löslich (3).

Dimethylxylylphosphin, $C_{10}H_{15}P$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot P(CH_3)_2$. Aus Xylylphosphorchlorür und Zinkmethyl. Farblose, bei 230° siedende Flüssigkeit (4).

$C_{10}H_{15}P \cdot CS_2$. Aus Dimethylxylylphosphin und Schwefelkohlenstoff. — Hellrothe Blättchen. Schmilzt im offenen Rohr bei 115°, im geschlossenen bei 121° (4).

Diäthylxylylphosphin, $C_{12}H_{19}P$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot P(C_2H_5)_2$. Aus Xylylphosphorchlorür und Zinkäthyl. — Dicke, bei 260° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch (4).

Methyldiäthylxylylphosphoniumjodid, $C_{13}H_{22}PJ$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot P(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J$. Aus Diäthylxylylphosphin und JCH_3 in ätherischer Lösung. Weisses Krystallpulver. Schmp. 90°. In Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich (4).

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{22}PCl)_2PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmp. 202.

Triäthylxylylphosphoniumjodid, $C_{14}H_{24}PJ$, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot P(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5J$. Schmp. 136° (4).

Wismuthverbindungen.

Wismuthtrixylyl, $C_{24}H_{27}Bi$, $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3Bi$. Durch Erhitzen von Brom-m-Xylol und Wismuthnatrium unter Zusatz von Essigester erhalten. — Krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol in feinen, weissen, verfilzten Nadeln. Schmp. 175°. In Chloroform und Benzol leicht, in heissem Alkohol und Aether weniger leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Wird

von concentrirter Salzsäure schon in der Kälte zersetzt (MICHAELIS und MARQUARDT Ann. 251, pag. 333).

Trixylylwismuthdichlorid, $C_{24}H_{27}Bi \cdot Cl_2$, $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3Bi \cdot Cl_2$. Durch Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung des Wismuthtrixylyls in Petroläther gewonnen. Kleine, glänzende Prismen. Schmp. 161°.

Trixylylwismuthdibromid, $C_{24}H_{27}Bi \cdot Br_2$, $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3Bi \cdot Br_2$. Fällt beim Zusammenbringen der Componenten in Petrolätherlösung als gelbes Pulver aus. Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in Benzol und Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 117°.

Quecksilberverbindungen*).

Quecksilberxylyle, $C_{16}H_{18}Hg$.

1. Quecksilberdi-o-Xylyl, $[\underset{1}{CH_3} \cdot \underset{2}{CH_3} \cdot C_6H_3]_2\underset{4}{Hg}$. Aus Brom-o-Xylol und Natriumamalgam. — Krystallisirt aus Aether oder siedendem Alkohol in langen, feinen, seideweichen Nadeln. Schmp. 150°. Schwer löslich in Aether und heissem Alkohol, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (1).

2. Quecksilberdi-m-Xylyl, $[\underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{CH_3} \cdot C_6H_3]_2\underset{4}{Hg}$. Durch 12stündiges Erhitzen von Brom-m-Xylol mit 2proc. Natriumamalgam auf 140 bis 150° erhalten. — Feine, filzartig vereinigte Nadeln. Schmp 169 bis 170°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol. Wird durch concentrirte Salzsäure in Quecksilberchlorid und Xylol gespalten (2).

3. Quecksilberdi-p-Xylyl, $[\underset{1}{CH_3} \cdot \underset{4}{CH_3} \cdot C_6H_3]_2Hg$. Aus Brom-p-Xylol und Natriumamalgam. Harte, durchsichtige Prismen (aus heissem Toluol). Schmp. 123°. Unlöslich in Wasser, schwer in Aether und heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den Benzolkohlenwasserstoffen. Färbt sich am Licht gelblich. Liefert bei der Destillation Dixylyl (3).

J. ABEL.

*) 1) JACOBSEN, Ber. 1884, pag. 2374, Anmerk. 2) WELLER, Ber. 1887, pag. 1719 3) JACOBSEN, Ber. 1881, pag. 2112.

Y

Ytterbium,*) Yb. Das Ytterbium ist im Jahre 1878 von MARIGNAC (1) aus dem Gadolinit als selbständiger Körper isolirt und als solcher bestimmt nachgewiesen worden; seinen Namen verdankt es seinem Vorkommen in dem Mineral von Ytterby und seinen Analogien mit dem Yttrium und Erbium. — Die Verfahren, um die Yttererden aus dem Gadolinit auszuscheiden und zu trennen, sind bereits in diesem Handwörterbuch unter Erbin (2) und Terbin (3) eingehend beschrieben. Vergl. dazu auch den Art. »Yttrium«. Um die Ytterbinerde vollkommen rein darzustellen, wurde das Nitrat derselben, welches nach Anwendung des complicirtesten Trennungsverfahrens aus dem Euxenit erhalten worden war, von NILSON (4) mit Schwefelwasserstoff behandelt, ein geringer, gelbbrauner Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit reinster Oxalsäure gefällt und das Oxalat gewaschen, getrocknet, geglüht.

Atomgewicht. Das Atomgewicht wurde von NILSON (4) als Mittel von 7 Bestimmungen zu 173·01, von MEYER und SEUBERT, nach MARIGNAC, zu 172·6 bestimmt; das Ytterbium wird als dreiwerthig angenommen.

Ueber die Einreihung des Ytterbiums in das periodische System der Elemente vergleiche MENDELEJEFF (5).

Verbindungen des Ytterbiums.

Ytterbinerde, Ytterbiumoxyd, Ytterbia, Yb_2O_3. Dieser Körper stellt ein weisses, sehr schweres, unschmelzbares und feuerfestes Pulver dar, welches in der Kälte oder bei mässiger Hitze nur langsam von Säuren angegriffen, dagegen beim Kochen leicht sogar von verdünnten Säuren gelöst wird. Die Lösungen sind farblos, schmecken sehr süss und wirken auf der Zunge zusammenziehend. Die Verbindung ist unter den Erden nächst der Thonerde die schwerste.

*) 1) Compt. rend. 87, pag. 578. 2) Dies. Handwörterb., Bd. 3, pag. 605. 3) Ibid., Bd. 11, pag. 467. 4) Ber. d. D. Chem. Ges. 13, pag. 1431. 5) Jahresber. über die Fortschritte der Chem. 1881, pag. 8. 6) Ber. d. D. Chem. Ges. 13, pag. 1459. 7) Ibid., pag. 1465. 8) Zeitschr. f. anorg. Chem. Bd 3, pag. 48. 9) Journ. d. Phys. 1883, pag. 35; Ber. d. D. Chem. Ges. 16, pag. 776; Chem. News 47, pag. 217; Compt. rend. 91, pag. 326. 10) Compt. rend. 88, pag. 1342. 11) Compt. rend. 98, pag. 1077. 12) Monatsheft. f. Chemie, Bd. 5, pag. 1 und Bd. 4, pag. 630. 13) Dies. Handwörterb. Bd. 1, pag. 518. 14) Dies. Handwörterb., Bd. 8, pag. 400. 15) Bull. soc. chim. 39, pag. 320.

Nach NILSON und PETTERSON (6) beträgt

ihr specifisches Gewicht	9·175
ihr Molekulargewicht	394·0
ihre specifische Wärme bei 0 bis 100° . .	0·0646
ihre molekulare Wärme	25·45
ihr Molekularvolumen	42·94.

Aequivalentgewichtsbestimmungen der Ytterbinerde s. KRUESS (8). Nach den Angaben von ANGSTROEM (7) erweist sich die Ytterbinerde, in einem Glasröhrchen zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten von RUHMKORFF aufgehängt, als magnetisch. — Die Erde selbst, wie ihre Verbindungen bewirken keine Färbung der Flamme und erzeugen im Spectrum kein Absorptionsphänomen. — Umfangreichere Spectraluntersuchungen über die Erde sind von LECOQ DE BOISBAUDRAN (10), SORET (11), AUER v. WELSBACH (12) und namentlich von THALÉN (9) vorgenommen worden. Letzterer gelangte zu folgenden Resultaten:

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
6463·0	5	5944·0	4	5476·0	1	5279·0	4
6274·0	5	5836·0	3	5447·5	4	5257·0	4
6221·0	1	5818·0	3	5431·5	4	4993·5	4
6159·5	4	5770·0	4	5352·0	1	4935·0	3
6151·5	4	5718·5	4	5346·5	2	4785·0	2
6004·0	3	5651·0	4	5345·0	2	4725·0	2
5990·0	4	5587·5	4	5334·0	1	4575·5	4
5983·5	3	5555·5	1	5300·0	4	4518·0	4

Ytterbiumhydroxyd bildet sich, wenn die Lösung eines Ytterbiumsalzes mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird, als gallertartiger Niederschlag, der in Säuren sehr leicht löslich ist und an der Luft Kohlensäure anzieht.

Ytterbiumsulfat. 1. $Yb_2(SO_4)_3$. Es wird dargestellt durch Lösen der Erde in Salpetersäure, Zufügen einer genügenden Menge Schwefelsäure, Abdampfen der Flüssigkeit zuerst im Wasserbade zur Verjagung der Salpetersäure, dann auf dem Sandbade und zuletzt über freiem Feuer bei einer solchen Temperatur, dass nur die freie Schwefelsäure sich verflüchtigt.

Nach NILSON und PETTERSON (6) beträgt

das specifische Gewicht	3·793
das Molekulargewicht	634·0
die specifische Wärme	0·1039
die Molekularwärme	65·87
das Molekularvolumen	167·15.

Das wasserfreie Salz stellt ein weisses Pulver dar oder erscheint als weisser, opaker Rückstand. Es löst sich unter Wärmeentwicklung in wenig Wasser langsam, in viel sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur auf. Das Salz giebt, wenn es vorsichtig über freiem Feuer erhitzt wird, keine Spur Säure ab; bei höherer Temperatur verliert es Schwefelsäureanhydrid, vollständig wird es aber erst bei Weissgluth von letzterem befreit, wenn man einige Stückchen Ammoniumcarbonat zufügt.

2. Wasserhaltiges Sulfat, $Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$. Die Lösung des wasserfreien Sulfates setzt beim Verdampfen in mässiger Hitze ziemlich grosse, glänzende, luftbeständige, wasserhelle Säulen ab, die dem entsprechenden Yttriumsalz ganz ähnlich sehen. In trockener Luft wird das Krystallwasser nicht ab-

gegeben, bei 100° beginnt dasselbe zu entweichen, vollständig und leicht geht es aber erst bei höherer Temperatur weg.

Das Salz löst sich in Wasser ziemlich langsam, selbst in der Kochhitze; von einer gesättigten Kaliumsulfatlösung wird es leicht und vollständig aufgenommen.

Nach NILSON und PETTERSON (6) beträgt

das specifische Gewicht des wasserhaltigen Salzes	3·286
das Molekulargewicht	778·0
die specifische Wärme	0·1788
die Molekularwärme	139·11
das Molekularvolumen	236·79.

Ytterbiumselenit, $Yb_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 4H_2O$. Wird eine Lösung des neutralen Ytterbiumsulfates mit neutralem Natriumselenit versetzt, so entsteht in Gestalt eines weissen, voluminösen Niederschlages ein neutrales Ytterbiumselenit; wird letzteres ausgewaschen und mit einem grossen Ueberschuss von seleniger Säure in wässriger Lösung bei mässiger Hitze fast zur Trockne eingedampft, so bleiben nach dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser kleine, kugelförmige Krystallaggregate zurück, welche aus $\frac{1}{3}$ Selenit bestehen, in Wasser völlig unlöslich sind, aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure leicht aufgenommen werden. Sie halten sich an der Luft unveränderlich, bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser [NILSON (4)].

Ytterbiumnitrat schiesst aus einer concentrirten Lösung in grossen, wasserhellen Säulen an, welche in ihrem Krystallwasser beim Erhitzen schmelzen, dann Salpetersäure und zuletzt rothgelbe Dämpfe abgeben, wobei der Rückstand in kochendem Wasser völlig löslich bleibt. Die basischen Nitrate sind so leicht löslich, dass sie nur mit Schwierigkeit aus der Lösung krystallisiren.

Ytterbiumnatriumphosphat, $Yb_2Na_2 \cdot 2P_2O_7$, von WALROTH (15) als weisses, unlösliches, unschmelzbares Pulver erhalten, welches in Essigsäure unlöslich, wenig löslich in verdünnten, leicht löslich in concentrirten Säuren ist. Das Salz entsteht beim Schmelzen von Ytterbinerde in Phosphorsalz.

Ytterbiumformiat (13).

Ytterbiumoxalat (14). G. PRAUSNITZ

Yttrium.*) Geschichtliches. Aus den Mittheilungen von GADOLIN (1) ist zu ersehen, dass ein Capitän ARRHENIUS im Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden eine schwarze, schwere, völlig undurchsichtige Steinart, theils in dichten Nieren, theils in parallelen Scheiben auftretend, gefunden hat, deren

*) 1) CRELL, Chem. Ann. 1796, Bd. 1, pag. 313. 2) Ibid. 1788, pag. 229. 3) Ibid. 1799, Bd. 2, pag. 63. 4) Ibid. 1801, Bd. 1, pag. 307. 5) Ibid. 1801, Bd. 1, pag. 243. 6) Dies. Handwörterbuch, Bd. 3, pag. 607. 7) Dies. Handwörterbuch, Bd. 11, pag. 468. 8) NAUMANN, Elemente d. Mineralogie, Leipz. 1877, pag. 505. 9) Afhandl. i. Fysik, Bd. 5, pag. 39. 10) BERZELIUS, Jahresber. 17, pag. 221. 11) LIEBIG, Ann. 256, pag. 159. 12) Americ. Journ. of scienc (3) 38, pag. 474 bis 486. 13) POGG. Ann. 88, pag. 162. 14) RAMMELSBERG, Handb. der Mineralchemie, Leipzig 1860. 15) SCHWEIGGER, Journ. 16, pag. 246. 16) BERZELIUS, Jahresber. 18, pag. 218. 17) Journ. f. prakt. Chem. 33, pag. 87; 38, pag. 119; 40, pag. 474; 42, pag. 129 u. a. O. 18) Ibid. Bd. 73, pag. 449. 19) POGG. Ann. 16, pag. 479; K. Vet. Acad. Handl. 1828. pag. 167. 20) Untersuch. einiger Mineralien, Inauguraldissertation Berlin 1859, pag. 59. 21) DANA, 1, Suppl. Phil. Mag. 4. Ser. 13, pag. 91; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, pag. 446. 22) POGG. Ann. 106, pag. 296. 23) BERZELIUS, Jahresber. 25, pag. 328, Vet. Acad. Handl. 1844. 24) N. phil. Journ. N. S. 1, pag. 62, Journ. f. prakt. Chem. 66, pag. 444. 25) POGG. Ann. 106, pag. 296. 26) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 15, pag. 1274. 27) Ibid.

Eigenschaften von GEYER (2) wie auch von RINMANN beschrieben worden sind. GADOLIN hat das Mineral näher untersucht und kam zu dem Schlusse, dass es in vielem mit der Alaunerde übereinstimme. A. G. ECKEBERG (3) stellte dieselbe Erde als einfache und selbstständige Erdart hin, der er mit Rücksicht auf den Ort, wo sie zuerst entdeckt wurde, den Namen »Yttererde« (lateinisch Yttria) gab, während er die Steinart selbst nicht mehr »Pechstein«, sondern »Gadolinit« nannte. Weiter wurde das Gestein von KLAPROTH (4) und von VAUQUELIN (5) genauer analysirt. Durch spätere Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Yttria keine homogene Substanz sei, 1802 schied ECKEBERG daraus die Glycinerde (Beryll) aus, BERZELIUS 1815 das Cer, MOSANDER 1839 Lanthan und Didym und 1843 auch noch Erbin und Terbin (6, 7). Zum ersten Male stellte WÖHLER (50) das Yttrium im Jahre 1828 dar.

Vorkommen. Das Yttrium kommt begleitet von anderen Elementen zum Theil als wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien, zum Theil als Beimengung derselben weit verbreitet in der Natur war.

Hauptsächlich ist es als Silicat anzutreffen und zwar im Gadolinit von Eckeberg, welcher vorzugsweise das Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Yttriumverbindungen liefert.

Der Gadolinit [Kainosit (90)] ist je nach den Varietäten verschieden zusammengesetzt; im allgemeinen ist er ein Silicat von Yttererde, Eisenoxydul, Lanthanoxyd (Ceroxydul), sowie Beryllerde, welch' letztere aber in dem Mineral von Ytterby ganz fehlt. Als Varietäten sind zu nennen die von Hitteroe in Norwegen, von Fahlun (Finbo, Broddbo, Kararfvet, Ytterby), im Riesengrunde bei Schreiberhau, im Radauthale am Harz. Der Gehalt an Yttererde beträgt in diesen Mineralien ca. 45% (8).

Der Orthit (13, 14), von BERZELIUS (9) in Finbo entdeckt, enthält 2·87 bis 3·80% Yttererde. Eine zu Ytterby vorkommende Varietät ergab nach BERLIN (10) 20·83 bis 29·81% Yttererde [s. auch BETTENDORF (11)]; der Yttrialit, ein Yttrium-Thoriumsilicat aus Llano County, Texas, 46·50% Yttererde (12) (HIDDEN und MACKINTOSH).

Bd. 3, pag. 857. 28) Ibid. Bd. 3, pag. 216. 29) Atti della Acad. dei lincei, Bd. 7, pag. 34. 30) NAUMANN, Elemente d. Mineralogie, pag. 458. 31) Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 238. 32) Compt. rend. 87, pag. 560. 33) Archiv Genève 3, No. 5, pag. 11—13. 34) LIEBIG, Ann. 137, pag. 1. 35) Compt. rend. 102, pag. 398. 36) Monatsh. f. Chem. 4, pag. 631. 37) Ann. chim. phys. (5) 20, pag. 535. 38) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 15, pag. 2525. 39) Ibid. Bd. 20, pag. 2140. 40) LIEBIG, Ann. 265, pag. 7. 41) Journ. of the Chem. society 35, pag. 262 u. Compt. rend. 100, pag. 1380. 42) Journ. f. prakt. Chem. 30, pag. 288. 43) LIEBIG, Ann. 134, pag. 99. 44) Compt. rend. 102, pag. 1003; 103, pag. 628 u. 101, pag. 552. 45) LIEBIG, Ann. 265, pag. 21. 46) Compt. rend. 95, pag. 1225. 47) Compt. rend. 59, pag. 270. 48) Ibid. 87, pag. 578 u. 90, pag. 899. 49) Ber. d. D. chem. Ges. 1880, pag. 1430. 50) POGG. Ann. Bd. 13, pag. 580. 51) Ann. 131, pag. 379 u. Inauguraldissertation, Göttingen 1864. 52) BIHANGTILL, Vet. Aks. Handl. 1873, Bd. 1, (3) No. 8. 52 a) Ber. d. D. chem. Ges. 1873, pag. 1467 u. Bull. soc. chim. (2) 20, pag. 65. 53) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 6, pag. 1467. 54) Dieselben, Bd. 8, pag. 129 u. 9, pag. 1581. 55) Dieselben 8, pag. 659. 56) Dieselben, Bd. 24, pag. 1983. 57) Compt. rend. 95, pag. 1225. 58) Sitzungsber. d. Acad. d. Wissensch., Berlin, Bd. 30, 1887, pag. 549. 59) Förhandlinger med. de Scandinavisk Naturforckeres attonde Moede i Kjoebenhavn 1860). 60) LIEBIG, Ann. 135, pag. 192. 61) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 23, pag. 787. 62) Compt. rend. 107, pag. 99—101. 63) Chem. News 54, pag. 155. 64) LIEBIG, Ann. 137, pag. 26. 65) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 13, pag. 1459; Compt. rend. 91, pag. 232. 66) Monatsh. f. Chem., Bd. 5, pag. 1—15. 67) Compt.

Der Yttrocerit von Finbo nach GAHN und BERZELIUS (15) mit 8·10 bis 9·10 %, Yttererde, nach RAMMELSBERG (27) mit 14·87 %, ist als eine Mischung von Fluorcalcium, Fluorcerium und Fluoryttrium anzusehen. [ERK (70), RAMMELSBERG (71)].

Der Yttroilmenit im Ilmengebirge bei Miask soll nach HERMANN (17, 143) 18·30 bis 19·74 % Yttererde enthalten, was von H. ROSE (18) bezweifelt wird.

Der Yttrotantalit aus Ytterby, von ECKEBERG entdeckt (s. dieses Handwörterbuch Art. »Tantal«), nach neueren Analysen von H. ROSE mit 20·22 bis 25·52 % Yttererde [s. auch RAMMELSBERG (28) und HERMANN (143)].

Fergusonit, ein seltenes Mineral aus Kikertaursak in Grönland und bei Brindletown, Burke County, Nordcarolina, von Hidden gefunden, enthält nach HARTWALL 41·91 % (19), nach WEBER, H. ROSE und POTYKA (20) 38·61 % Yttererde.

Tyrit, ein norwegisches, in der Nähe von Arendal gefundenes Mineral, führt nach FORBES (21) 29·70 bis 31·90 % Yttererde [KRUESS und NILSON (91)].

Der Pyrochlor von Miask enthält geringe Spuren von Yttererde und zwar nach WÖHLER 0·81, nach HERMANN 0·94 % (143).

Yttrotitanit (Keilhauit), von A. ERDMANN und SCHEERER (22) auf Buoe bei Arendal gefunden, enthält nach diesen 9·62 % (23), nach FORBES 9·74 (24), nach RAMMELSBERG 8·16 bis 12·08 % (25) Yttererde.

Samarskit (Uranotantal) aus der Gegend von Miask vom Ural stammend und zuerst von G. ROSE beschrieben, enthält nach v. PEREZ 8·36 bis 11·04 %, nach CHANDER 4·91 % und nach HERMANN (143) 13·29 % Yttererde [s. H. E. ROSCOE (26)].

Sphen. Im Sphen des Bialleser Sienits fand A. COSSA (29) Yttria und Cer in einer Menge bis 2·30 %.

Xenotim, (Wiserin), (Ytterspath) (16, 72), ein in tetragonalen Formen vorkommendes Mineral, nach BERZELIUS, ZSCHAU, SCHEERER, SMITH und SCHLOETZ phosphorsaure Yttererde, wahrscheinlich $Y_3P_2O_8$ oder $(Y, Ce)_3P_2O_8$, da sich immer neben der Yttererde ein Theil (bis über 11 %) Ceroxydul findet, enthält 62·13 % Yttererde und 37·87 % Phosphorsäure und ist in Hitteroe in Norwegen, Schreiberhau im Riesengebirge, Schwalbenberg bei Königshayn unfern Görlitz, Ytterby in Schweden und in den Goldwäschen von Clarksville in Georgia an-

rend. 100, pag. 1495—1497; Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 555. 68) Compt. rend 102, pag. 1536 u. 103, pag. 113—117. 69) Chem. News 47, pag. 261 u. 56, pag. 62—81. 70) Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1870, pag. 319. 71) Ber. d. D. chem. Ges. 1870, pag. 857; Chem. Centralbl. 1870, pag. 771. 72) Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1872 pag. 1130. 73) Sill. Am. Journ. (3) 4, pag. 356. 74) Bull. soc. chim. 21, pag. 344; Jahresber. 1883, pag. 37 u. Bull. soc. chim. 39, pag. 121. 75) N. Arch. ph. nat. 51, pag. 45. 76) Jahresber. d. Fortschr. f. Chem. 1878, pag. 1217. 77) Compt. rend. 87, pag. 632; Chem. News 38, pag. 223. 78) Lond. R. Soc. Proc. 27, pag. 279; Compt. rend. 86, pag. 317. 79) Bull. soc. chim. 22, pag. 350 u. SVENKS VETENSKAP's Handlingar 12. 1873. 80) GAENGE, Lehrb. d. angewandten Optik, Braunschweig, 1886, pag. 248. 80a) POGG. Ann. 128. 1866; 155. 1875. 81) Americ. Chem. Journ. 15, pag. 546—566. 82) POGG. Ann. 43, pag. 107. 82a) THOMSEN, Thermochem. Unters., Bd. 1, pag. 373. 83) Jahresber. f. Fortschr. d. Chem. 1880, pag. 1479. 84) Dieselben, 1881, pag. 7. 85) Compt. rend. 94, pag. 1154. 86) Compt. rend. 100, pag. 1437; 101, pag. 552—588; Chem. News 52, pag. 4, 290, 299. 87) Chem. News 51, pag. 289 u. 304. 88) Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 56. 89) Jahresber. 1886, pag. 58. 90) Compt. rend. 103, pag. 795. 91) Ber. d. D. chem. Ges. 20, pag. 1676—1690. 92) Zeitschr. f. anorg. Chem.,' Bd. 3, pag. 44. 93) Dieselbe, Bd. 3, pag. 56. 94) Dieselbe, Bd. 3, pag. 90. 95) Americ. Journ. science (Sill) (3) 45, 396. 96) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 4, pag. 27. 97) Dieselbe, Bd. 6, pag. 35. 98) Compt. rend. 107, pag. 623. 99) POGG. Ann. 88, pag. 162. 100) POGG. Ann. 115, pag. 579. 101) TOPSOE, Bihang Sv. Vetensk. Acad.

getroffen worden. Das von DAMOUR als Castelnaudid angeführte Mineral aus dem Diamant führenden Sand von Bahia scheint auch hierher zu gehören.

Der Wiserin von Kenngott vom Berge Fibia in der St. Gotthardgruppe enthält nach WARTHA 62·49% Yttererde und Ceroxydul und 37·51% Phosphorsäure (30) [s. L. PENFIELD (95)].

Aeschynit von BERZELIUS, ein Mineral von Miask, enthält nach HERMANN (143) 5·30% Yttererde.

Euxenit aus Norwegen enthält nach STRECKER und FORBES (143) 26·46% Yttererde; Polymignit von Fredriksvaern in Norwegen nach BERZÉLIUS 11·50%.

Ausser diesen mögen noch erwähnt werden: Thorogummit, Nivenit, ein entwässertes Thorium-Yttrium-Bleiuranat (13), Cleveït und Yttrogummit, nach NORDENSKIOELD (76) aus Wasser, Yttererde und Uranoxyd bestehend; Azzhenit, von ENGSTROEM gefunden, ein gemischtes Silicat und Tantalat, Eudialyt (89) u. a. m.

C. A. YOUNG (73) glaubt das Yttrium in dem Spectrum der Sonnenatmosphäre nachgewiesen zu haben [vergl. auch LOCKYER (78)].

Darstellungsweisen.

Trennung der Yttererden (Terbium, Erbium, Yttrium) von den Cer-, Lanthan-, Thorium-, und Didymerden. — [LOOSE (93), C. HOFMANN und KRUESS (96)]. Methoden, welche dazu dienen, die Yttererden einerseits von den Cer-, Lanthan- Didym- und Thoriumerden zu trennen, andererseits die Yttererden, das Terbin, das Erbin und das Yttrium zu isoliren, sind bereits unter Erbium (5) und Terbium (6) beschrieben worden; an dieser Stelle seien dieselben neben einigen neueren Angaben zusammengestellt.

1. Die Methode, welche die verschiedene Löslichkeit der Formiate der Erden benutzt; sie ist von DELAFONTAINE empfohlen (31), von diesem selbst aber später verworfen (32), ferner von MARIGNAC (33) und von ROSCOE (26) aufgegeben worden, weil die Resultate nicht immer völlig befriedigten.

2. Das Verfahren, das auf der verschiedenen Löslichkeit der Doppelsulfate der Erden in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat beruht [MOSANDER, BAHR und BUNSEN (34) LECOQ DE BOISBAUDRAN (35) BETTENDORF (11)]. Diese Methode gestattet nach NILSON (38), nach

---

Handl. 5, pag. 25. 102) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 912. 103) Bull. soc. chim., Paris (2) 18, pag. 193. 104) POGG. Ann. 59, pag. 108. 105) Ber. d. D. chem. Ges. 13, pag. 1459. 106) THOMSEN, Thermochem. Unters., Bd. 3, pag. 190. 107) Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 31. 108) Chem. News 1883, 47, pag. 261—264. 109) Jahresber. f. Chem. 1885, pag. 331. 110) POGG. Ann. 43, pag. 108. 111) Compt. rend. 107, pag. 243—245. 112) Jahresber. üb. Fortschr. d. Chem. 1874, pag. 260. 113) POGG. Ann. 59, pag. 108. 114) Bull. soc. chim. d. Paris (2) 21, pag. 344. 115) Dieselben 27, pag. 365. 116) Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 1059 u. 1147. 117) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 659; Bull. soc. chim. 23, pag. 495. 118) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 1565. 119) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 4, pag. 7. 120) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 129. 121) Amer. Journ. science (Sill) (3) 44, pag. 381—389. 122) Bd. 9, pag. 285. 123) Ber d. D. chem. Ges. 11, pag. 879. 124) Compt. rend. 107, pag. 623. 125) Bull. soc. chim. (2), t. 23, pag. 177. 126) Ann. d. Chem. u. Phys. 139, pag. 237. 127) Ber. d. D. chem. Gas. 22, pag. 979. 128) Bull. soc. chim. 39, pag. 321. 129) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 184. 130) Journ. f. prakt. Chem. 16, pag. 241. 131) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 837. 132) Ann. chim. phys. (5) 8, pag. 444. 133) Jahresber. üb. Fortschr. d. Chem. 1873, pag. 263. 134) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 135. 135) Jahresber. 1878, pag. 258. 136) Dies. Handwörterbuch, Bd. 8, pag. 400. 137) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 1350. 138) Bull. soc. chim. (2) 42, pag. 2. 139 MUSPRATT, theoret., prakt. u. anal. Chem., Bd. 5, pag. 618, Braunschweig 1894. 140) Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 291. 141) Chem. soc. 35, pag. 111. 142) Bull. soc. chim. 39, pag. 321. 143) Journ. f. prakt. Chem. 95, pag. 112.

KRUESS und NILSON (39) und nach KRUESS (40) keine exakte Trennung der Didym- von den Yttererden. — Modificirt wurde die Kaliumsulfatmethode von AUER VON WELSBACH (36) und MARIGNAC (37).

3. Fractionirte Fällung der gemischten Erden durch Ammoniak; dieses von CLÈVE, CROOKES (41), LECOQ DE BOISBAUDRAN (42) und Anderen angewandte Princip ist von KRUESS (40) weiter ausgearbeitet und empfohlen worden.

4. Fractionirte Fällung der Erden durch Anilin in alkoholischer Lösung [KRUESS (40)].

5. Fractionirte Fällung der Oxalate, [MOSANDER (42), DELAFONTAINE (43) LECOQ DE BOISBAUDRAN (44), BROEKELMANN und KRUESS (45), CLÈVE (46)].

6. Die partielle Zersetzung der Nitrate der Erden. [BAHR und BUNSEN (37), DEVILLE und DAMOUR (47), MARIGNAC (48); NILSON (49), BETTENDORF (11), LAWRENCE S. SMITH (87)].

7. Das »Oxydverfahren« von AUER VON WELSBACH (36).

8. Die Umwandlung der Chloride der seltenen Erden in Oxychloride. [W. GIBBS (81)].

9. Eine Trennung der Yttererden von Gallium nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (85).

10. Trennung der schwächer basischen Gadoliniterden durch poröse Kohle [HOFMANN und KRUESS (94).

11. Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium [DENNIS und KORTRIGHT (97)].

Zur Darstellung des Yttriums ging WÖHLER (50) von dessen Chlorverbindung aus; dieselbe wurde schichtweise mit plattgedrückten Kugeln von Kalium in einen Platintiegel gelegt, dessen Deckel mit einem Drahte festgebunden war, und auf einer Spirituslampe erhitzt. Die Reduction geht dann in einem Augenblick und mit so heftiger Feuerentwicklung vor sich, dass der Tiegel weissglühend wird. Man lässt denselben völlig erkalten, und wirft ihn nach Abnahme des Deckels in Wasser. Beim Auflösen der erkalteten Masse scheidet sich das Yttrium in metallglänzenden Schuppen ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein schwarzgraues, schimmerndes Pulver, welches aus lauter vollkommen metallglänzenden, eisenschwarzen Schuppen besteht. Unter dem Polirstahl giebt es einen metallischen Strich; es scheint ein sprödes Metall zu sein.

POPP (51) zersetzte das Chlorammonium-Yttrium mittelst Natrium; das so reducirte Yttrium wurde durch vorsichtiges und schnelles Schlämmen von beigemengtem Oxyd befreit, schnell auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. So dargestellt, oxydirt sich das Yttrium bei gewöhnlicher Temperatur weder an der Luft noch in Wasser. Unter Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit sehr blendendem Glanze zu Yttererde. In reinem Sauerstoffgas ist diese Verbrennung von den glänzendsten Feuererscheinungen begleitet, die man wahrnehmen kann; in die Gasflamme gestreut, verbrennt es nach POPP mit ausgezeichnetem Funkensprühen, indem jedes Metallpartikelchen einen weissen Stern bildet. Wasser wirkt beim Kochen schnell darauf ein und bildet Oxyd. Eine Chlorammoniumlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen noch leichter unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung zersetzt. In verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, löst sich das Yttrium leicht unter Entwicklung von Wasserstoff auf, von Aetzkali wird es nur beim Kochen und auch dann nur wenig, von Ammoniak gar nicht angegriffen.

CLÈVE und HOEGLUND (140) stellen Yttrium aus seinem Chlorid auf elektrolytischem Wege dar. Vergl. HUMPIDGE und BURNEY (141).

Spectrum. Das Yttrium zeigt ein ausgezeichnetes, aus feinen, hellen Linien bestehendes Farbenspectrum, von denen nur eine im Roth, die meisten im Orange und Gelb, demnächst im Grün, einige im Blau und Indigo und

wenige im Violett liegen. Von THALÉN's 106 gemessenen Linien (79) [vergl. auch GÄNGE (80)] sind die hellsten im

Orange	Gelb	Grün	Indigo
6191	5662	5205	4374
6131	5496	5200	4309
5987	5402	5088	
5971		4900	
		4800	
		4854	

Valenz. Nach NILSON (55) besitzt das Yttrium denselben Atomwerth wie Aluminium, Eisen, Chrom und Indium; er hält es für vierwerthig mit sechswerthigen Doppelatomen, d. h. mit zwei combinirten Atomen sechswerthig. — Durch die Untersuchungen von CLÈVE, welche sich auf eine grosse Reihe von Salzen erstrecken, wird festgestellt, dass das Yttrium in seinen Verbindungen dreiwerthig ist (114). Gegen die Dreiwerthigkeit von Yttrium spricht sich DELAFONTAINE (75) aus.

Atomgewicht. Das Atomgewicht des Yttriums wurde ursprünglich von CLÈVE und HOEGLUND (52) mit den sorgfältigst gereinigten Erden zu 59·70, von BERLIN ebenfalls zu 59·7, von BAHR und BUNSEN zu 61·8, von DELAFONTAINE zu 58·26 bestimmt (53). Auf den Vorschlag von MENDELEJEFF, die Atomgewichte der Cer- und Yttriummetalle auf das Anderthalbfache zu erhöhen und die basischen Oxyde statt als RO als R_2O_3 zu betrachten, sind die Werthe der Atomgewichte des Yttriums nach RAMMELSBERG (54) auch das Anderthalbfache des früheren geworden, also 92·55 (BUNSEN) und 89·55 [CLÈVE (114)]. Durch neue Untersuchungen hat CLÈVE, nachdem das Terbium als Bestandtheil des unreinen Yttriums entdeckt worden ist, als Mittel aus 12 Bestimmungen das Atomgewicht zu 89·02 festgestellt. Vergl. auch RAMMELSBERG (58) und F. W. CLARKE (84).

Verbindung des Yttriums mit Wasserstoff.

Bei dem Versuch, Yttriumoxyd im Reductionsmoment durch Magnesium mit Wasserstoff zu vereinigen, erhielt WINKLER (56) ein lichtbräunlichgraues Produkt, welches mit kaltem Wasser keinen, mit kochendem Wasser sehr wenig, mit Chlorwasserstoffsäure in heftigster Weise Wasserstoff entwickelte. Beim Erhitzen an der Luft verbrannte es mit deutlicher Flammenbildung und lieferte namentlich bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom eine rasch über den Inhalt des Schiffchens hinlaufende, schwach leuchtende Flammenerscheinung, dabei in gleichmässiges Verbrennen gerathend.

Aus den Resultaten der Analyse ergab sich die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindung wie folgt:

$$Y_2H_3 = 12·88\%$$
$$Y_2O_3 = 92·56\%$$
$$MgO = 10·15\%$$
$$Mg = 4·41\%.$$

Verbindungen des Yttriums mit Sauerstoff.

Yttriumoxyd (Yttria, Yttererde), Y_2O_3. Um zu dem Oxyde zu gelangen, werden aus den Lösungen der möglichst gereinigten Nitrate die Oxalate gefällt und geglüht (34, 36, 11).

Das Oxyd bildet nach BAHR und BUNSEN (34) ein zartes, fast weisses Pulver; nach CLÈVE (57) ist die reine Yttererde völlig weiss, Gelbfärbung zeigt die Gegen-

wart einer Spur von Terbinerde an. Vergl. auch POPP (51), BERLIN (59), DELAFONTAINE (60).

DUBOIN (62) hat die Yttererde in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, optisch aktiven Trapezoëdern erhalten, dadurch, dass er Yttererde mit Chlorcalcium zwei Stunden bei Rothglühhitze glühte; die Krystalle werden schwierig von Säuren, am besten noch von Schwefelsäure, nicht aber von schmelzender Soda angegriffen.

In der nicht leuchtenden Flamme ist sie weder schmelzbar noch flüchtig. In Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist sie in der Kälte schwierig, beim Erwärmen leichter löslich unter Bildung vollkommen ungefärbter Lösungen. Die Verbindungen der Yttererde reagiren sauer und besitzen einen süssen, adstringirenden Geschmack (34). Die Yttererde ist nächst der Erbinerde mit den stärksten basischen Eigenschaften begabt. Aus Ammoniaksalzen treibt sie beim Kochen Ammoniak aus (5).

Nach DELAFONTAINE (60) giebt die von Erbin und Terbin befreite Yttererde vor dem Löthrohr mit Borax oder Phosphorsalz eine in beiden Flammen klare, in der Hitze und in der Kälte farblose Perle.

Physikalische Eigenschaften der Yttererde.

Die oben angeführten Arbeiten über die Trennung der selteneren Erdmetalle enthalten eingehende Studien über die quantitative Bestimmung der Yttererden, die in der Natur meist vereinigt vorkommen und wegen ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften und Reactionen nur unter Anwendung der grössten Mühe und Sorgfalt von einander zu trennen sind. Durch die Kenntniss ihrer physikalischen Eigenschaften und zwar speciell durch ihre Spectren ist das alleinige Mittel zur Prüfung auf ihre Reinheit gegeben worden. In ihren Abhandlungen haben BUNSEN (80), BUNSEN und BAHR (64), AUER v. WELSBACH (36), BETTENDORF (11), KRUESS (40) u. A. Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung jener Körper festgestellt, die sich auf ihr optisches Verhalten gründen.

Durch Anwendung eines neuen Verfahrens, durch sehr oft wiederholte fractionirte Fällung des Yttriumoxyds, glaubt CROOKES (63) bewiesen zu haben, dass das jetzige Yttrium in 5, wahrscheinlich aber in 8 Bestandtheile gespalten werden kann, welche, in dem Rohr für strahlende Materie *(radiant matter tube)* untersucht, verschiedene Spectren zeigen.

Ueber Aequivalentbestimmung der Yttererde durch Ueberführung von Oxyd in wasserfreies Sulfat s. KRUESS (92).

Ihr Molekulargewicht beträgt 227·0, ihr spec. Gew. 5·046, ihre spec. Wärme 0·1026, ihre Molekularwärme 23·29, ihr Molekularvolumen 44·99 [NILSON (65)]. Nach K. ANGSTRÖM ist die Yttererde (65) magnetisch.

Die Yttererde unterscheidet sich von der Erbinerde nach BAHR und BUNSEN (34) dadurch, dass sie beim Erhitzen in der Oxydationsflamme nicht wie letztere mit grünem, sondern mit weissem Lichte glüht; sie zeigt weder selbst die geringste Spur eines leuchtenden Spectrums, noch geben die Lösungen ihrer Verbindungen ein Absorptionsspectrum [DELAFONTAINE (77)].

Methoden, um möglichst glänzende Funkenspectren der Yttererde zu erhalten, beschreibt AUER v. WELSBACH (66).

Untersuchungen über abwechselnde Auslöschung der Spectren des Yttriums finden sich bei CROOKES (67), über die Fluorescenz des Yttriums bei LECOQ DE BOISBAUDRAN (68, 86).

Ein Phosphorescenzspectrum ist bei dem Yttrium von W. CROOKES (69) nachgewiesen worden; und zwar phosphorescirt Yttriumoxyd, welches aus dem Sulfat durch Ammoniak gefällt ist, bei einer unter Rothgluth befindlichen Temperatur nicht, erhitzt man aber gefällte Yttererde bis zur Weissgluth, so phosphorescirt sie mit grossem Glanz und klarem gelben Licht und giebt im Rohr für strahlende Materie ein sehr schönes, aus scharfen Linien bestehendes Spectrum.

Yttriumperoxyd, Y_4O_9, entsteht durch Behandeln der Lösungen der Sulfate oder Nitrate der Yttererde mit Wasserstoffsuperoxyd und bildet einen zersetzlichen, gallertartigen Niederschlag, welcher dem Yttererdehydrat völlig ähnelt [CLÈVE (88)].

Yttriumhydroxyd (Yttriumoxydhydrat), $Y(OH)_3$, erhält man nach BERLIN (82) durch Fällung eines löslichen Salzes der Yttererde mittelst Aetzkali, Ammoniak oder Schwefelammonium als weisses, voluminöses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Hydrat; beim Trocknen schrumpft es zusammen, bleibt niemals weiss, löst sich leicht in Säuren, zieht stark Kohlensäure an und zersetzt Ammoniaksalze [(CLÈVE und HÖGLUND (103)].

THOMSEN (83) bestimmte die Neutralisationswärme des Hydrates bei + 18° (das Atomgewicht = 60·4 angenommen) für Schwefelsäure zu 25070 cal., für Chlorwasserstoffsäure zu 23570 cal.; bezüglich seiner Neutralisationswärme schliesst sich das Hydrat des Yttriums den kräftigsten Basen an.

Yttrium und Schwefel.

Yttriumsulfid, Y_2S_3. Yttrium mit Schwefel erhitzt, entzündet sich und verbrennt, sowie aller Schwefel gasförmig geworden ist, zu Schwefelyttrium [WÖHLER (50)]. Dasselbe erhielt POPP (51) durch Glühen der Erde in völlig trockenem Schwefelkohlenstoffdampf unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoffgas. — Es besitzt eine gelbbraune Färbung, ist pulverförmig, löst sich in Wasser nicht auf und zersetzt letzteres nicht für sich; aber bei Zusatz einer Säure entwickelt es schnell Schwefelwasserstoff.

Schwefelyttriumcyanid bildet nach BERLIN (99) eine farblose, leicht zerfliessliche Masse und entsteht, wenn man eine Lösung von kohlensaurer Yttererde in Schwefelcyanwasserstoffsäure freiwillig verdunsten lässt.

Yttriumsulfit, $Y_2(SO_3)_3$, ist nach BERLIN (99) ein weisses, unlösliches Pulver und entsteht, wenn ein lösliches Yttererdesalz mit einem schwefligsauren Salz gefällt wird, oder wenn die kohlensaure Erde mit schwefliger Säure übergossen wird. Wenn in letzterem Falle schweflige Säure im Ueberschuss angewandt wird, so löst sich je nach seiner Menge der Niederschlag zum Theil oder ganz, und man erhält beim Abdunsten der Lösung an offener Luft Krystalle von schwefligsaurer Yttererde [CLÈVE und HÖGLUND (140)].

Yttriumdithionat, $Y_2(S_2O_6)_3 + 18H_2O$, bildet sich nach CLÈVE, wenn unterschwefligsaurer Baryt und Yttriumsulfat im Vacuum verdunsten; aus der fast syrupdicken Lösung schiesst dann das Salz in langen, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen an. Die Krystalle sind nach BERLIN (99) glänzend, luftbeständig, ganz farblos und in Wasser leicht löslich. Das Salz und dessen Lösung werden schon bei 100° unter Entwicklung von schwefliger Säure ganz leicht zersetzt, cf. CLÈVE und HOEGLUND (140).

Yttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 8H_2O$. Man erhält dieses Salz nach BAHR und BUNSEN (34), wenn man die Lösung der Yttererde in Schwefelsäure auf dem Wasserbade abdampft, in wohlausgebildeten, monoklinen, luftbeständigen, durch-

sichtigen und völlig farblosen Krystallen (100) [RAMMELSBERG, TOPSOE (101), KOPP (102)], die erst in sehr hoher Temperatur ihr Krystallwasser vollständig verlieren; das wasserfreie Salz, $Y_2(SO_4)_3$, welches in 100 Thln. 48·66$\frac{8}{8}$ Y_2O_3 und 51·34$\frac{8}{8}$ SO_3 enthält, nimmt bei der Berührung mit Wasser dasselbe unter sehr heftiger Erwärmung wieder auf, es ist viel mehr und viel schneller löslich, als in wasserhaltigem Zustande; die Löslichkeit des Sulfats nimmt nach POPP mit Temperaturzunahme im wachsenden Verhältniss ab; bei 30 bis 40° wird die kalt gesättigte Lösung des Sulfats getrübt, bei 60 bis 80° und besonders beim Sieden scheidet sich fast sämmtliches Salz als schweres Krystallpulver ab; es enthält noch 2$\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser [s. a. CLÈVE und HOEGLUND (103)], welches beim Erhitzen auf 180° völlig verschwindet. Durch starkes Glühen verliert das Salz Schwefelsäure, jedoch nicht vollständig, und es bleibt ein äusserst schwer lösliches basisches Salz zurück. Die ganze Schwefelsäure verliert es selbst nach sehr langem Glühen nicht, auch wenn von Zeit zu Zeit etwas Ammoniumcarbonat in den Tiegel gelegt wird; wird die Yttererde aus ihrer schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, so enthält der Niederschlag immer noch, selbst nach dem vollständigsten Auswaschen, $\frac{1}{13}$ bis $\frac{1}{14}$ vom Gewichte der Schwefelsäure [ROSE (104)].

$2Y_2O_3 \cdot SO_3$, $10H_2O$, bildet sich aus neutralem Sulfat durch wenig Ammoniak als weisser Niederschlag, welcher aus der Luft Kohlensäure anzieht (CLÈVE). Das specifische Gewicht des wasserfreien Sulfats beträgt nach CLÈVE und HÖGLUND (103) 2·52, nach NILSON und PETTERSON (105) 2·612, das Molekulargewicht = 467·0, die Molekularwärme = 61·60, das Molekularvolumen = 178·80.

Die specifische Wärme (165) . . = 0·1319
100 Thle. kalten Wassers lösen 9·3 Thle. Salz.
100 Thle. kochendes Wasser lösen 4·8 Thle. Salz.

Für das wasserhaltige Sulfat $Y_2 \cdot 3SO_4 + 8H_2O$ beträgt das

Molekulare Gewicht = 611
Specifische Gewicht = 2·546
Specifische Wärme = 0·2257
Molekulare Wärme = 137·91
Molekularvolumen = 240·55

Die Lösungswärme von $Y_2(SO_4)3 \cdot 8{\cdot}04H_2O$ berechnet sich nach der Formel

$$R = \frac{1}{s}(b + p)(t_c - t_b) = \frac{M}{a}(b + p)(t_c - t_b),$$

in welcher bedeuten M das Molekulargewicht des Salzes für H = 1 Grm.
a das Gewicht des gelösten Körpers
s dasselbe als Bruchtheil eines Moleküls, also $s = \frac{a}{M}$,
b das Gewicht der Wassermenge der entstehenden Lösung in Grammen.
p der Wasserwerth des Calorimeters
t_b und t_c die Temperatur des Wassers vor und nach der Lösung des Körpers
R die Wärmetönung für das Molekulargewicht des gelösten Körpers berechnet.

Diese Werthe sind für $M = Y_2(SO_4)_3 \cdot 8{\cdot}04H_2O$

$s = \frac{1}{24}$
$b + p = 908$
$t_b = 18{\cdot}265$
$t_c = 18{\cdot}755$
R = 10680 cal.

Die Wärmetönung für das Molekulargewicht des gelösten Körpers beträgt = 10680 Cal.

Die Wärmetönung beträgt bei der Zersetzung mit Barytwasser (Y = 60·4 gerechnet) 11821 Cal., mittelst Chlorbariums = 7614 Cal. [THOMSEN (107)]. Reines, geglühtes Yttriumsulfat giebt im Rohr für strahlende Materie *(radiant matter tube)* phosphorescirend ein prachtvolles Spectrum, bestehend aus einem breiten, rothen, einem intensiv citronengelben Band und zwei fast ebenso glänzenden grünen Bändern [CROOKES (108), LECOQ DE BOISBAUDRAN (109)].

Schwefelyttriumnatrium, $Na_2S \cdot Y_2S_3$. Man erhält das Doppelsulfid des Yttriums und Natriums, wenn man über reine Yttererde und Chlornatrium, welche sich in einem Schiffchen aus Retortenkohle in einem Porcellanrohre befinden, bei ca. 1000° einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff leitet; das Reactionsprodukt hat ein krystallinisches Aussehen. Mit heissem Wasser aufgenommen, bleiben schöne, durchsichtige Blättchen von grünlicher Farbe zurück, welche beim Erhitzen zur Rothgluth sich unter Bildung von schwefliger Säure und Yttriumoxyd zersetzen. Von Wasser werden sie nicht angegriffen, von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure leicht zersetzt, unter dem Mikroskop erweisen sich die Krystalle als hexagonale Prismen [DUBOIN (98)].

Kaliumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$ [CLÈVE (114)]. Nach BERLIN (99) und POPP (51) löst sich Yttriumsulfat, besonders das entwässerte, leicht in einer Lösung von Kaliumsulfat unter Bildung eines Doppelsulfates, das als weisse, unregelmässig krystallisirte Salzkruste die Wände des Abdampfgefässes bekleidet und sich in 16 Thln. kalten Wassers und in 10 Thln. einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumsulfat löst.

$Y_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, aus der Mutterlauge von $Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$ in Gestalt von Nadeln zu erhalten [CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Natriumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ [POPP (51), CLÈVE], stellt ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver dar.

Ammoniumyttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 9H_2O$, bildet kleine Tafeln, welche über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser verlieren (CLÈVE).

Yttrium und Selen.

Yttriumselenid. Mit Selen erhitzt, verbindet sich das Yttrium, sobald ersteres schmilzt, unter schwacher Feuererscheinung zu Yttriumselenid; es ist ein schwarzes Pulver, welches für sich das Wasser nicht zersetzt, mit verdünnten Säuren aber leicht Selenwasserstoff entwickelt [WÖHLER (50)]. —

Neutrales Yttrium-Selenit, $Y_2(SeO_3)_3 + 12H_2O$, entsteht auf Zusatz vou Natriumselenit zu Yttriumsulfat als weisses, amorphes und unlösliches Pulver. [NILSON (117).]

$\frac{1}{2}$ Yttrium-Selenit, $Y_2(SeO_3)_3 + H_2SeO_3 + 3H_2O$, von NILSON (117) erhalten durch Erhitzen des vorigen Salzes mit SeO_2.

Yttriumseleniat, $Y_2(SeO_4)_3 + 8H_2O$, durch Lösen der Yttererde in Selensäure dargestellt, ist im Gegensatz zu dem Sulfat bei allen Temperaturen gleich löslich und scheidet beim Kochen in wässriger Lösung kein unlösliches Salz aus. Das entwässerte Salz $Y_2(SeO_4)_3$ löst sich in kaltem Wasser unter Zischen und bedeutender Wärmeentwicklung. [POPP (51), PETTERSON (118), CLÈVE (114), und CLÈVE und HOEGLUND (140).] Ausserdem beschreibt CLÈVE (114) das Salz $(SeO_4)_3Y_2 + 9H_2O$.

Yttriumkaliumseleniat, $(SeO_4)_2YK + 3H_2O$, krystallisirt aus einer con-

centrirten Lösung in kreisförmig gruppirten Nadeln; auf 100° erwärmt, oder über Schwefelsäure, verliert es kein Wasser, erst bei 185° entweicht dasselbe (114).

Yttriumammoniumseleniat, $(SeO_4)_2Y \cdot NH_4 + 3H_2O$, ähnelt dem Kaliumdoppelsalz (114).

Verbindungen des Yttriums mit Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Yttriumchlorid, YCl_3. WÖHLER (50) glüht Yttererde mit Kohle in einem Strom von Chlorgas; das Chlorid sublimirt dabei in weissen, glänzenden Nadeln, die in der Nähe des glühenden Theiles der Röhre zu einer krystallinisch festen Masse zusammenschmelzen. BERLIN (110) erhält es in kleinen, farblosen und klaren, äusserst leicht löslichen Tafeln, wenn eine concentrirte Lösung von Yttererde in Chlorwasserstoffsäure freiwillig verdunstet; es löst sich in Wasser unter sehr starker Wärmeentwicklung auf, an der Luft zieht es mit der grössten Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst sehr schnell.

DUBOIN (111) stellt es dar durch Einwirkung von Chlor und Kohlendioxyd auf zur Rothgluth erhitzte Yttererde, es bildet verworrene, auf einander gelagerte Lamellen, wodurch es ein warzenförmiges Aussehen erhält. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich ziemlich rasch in einem Gasstrome. Mit Wasser bildet es das von CLÈVE (112) untersuchte Hydrat $YCl_3 \cdot 6H_2O$, welches in farblosen, platten Prismen krystallisirt, zerfliesslich ist, sich in Alkohol und Aether schwer löst und beim Erhitzen Chlorwasserstoffsäure verliert [siehe auch ROSE (113) und POPP (51), CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Yttriumoxychlorür, YOCl, ein in Wasser unlöslicher Körper [POPP (51)].

Yttriumkaliumchlorid bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung der Yttererde [WÖHLER (50)].

Yttriumquecksilberchlorür, YCl_3, $3HgCl_2 + 9H_2O$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche Krystalle [POPP (51)].

Yttriumcyanquecksilberchlorid, $YCl_3 + 3Hg(CN)_2 + 8H_2O$, [AHLÉN (115)], in Wasser lösliche Prismen.

Yttrium-Zinnchlorid, $Y_2Cl_6 \cdot 2SeCl_4$, $16H_2O$, entsteht, wenn concentrirte Lösungen von $SnCl_4$ und Y_2Cl_6 zusammengebracht werden und über festem Kali verdunsten; es bildet sehr grosse, zerfliessliche Krystalle [CLÈVE und NILSON (131)].

Yttrium-Platinchlorid, $4YCl_3 5PtCl_4 + 52H_2O$, von CLÈVE (114) in grossen, wohl entwickelten Krystallen erhalten; das Salz verliert über Schwefelsäure $18H_2O$, ausserdem beschreibt NILSON (116) $2YCl_3 + PtCl_4 + 21H_2O$, $2YCl_3 + 3PtCl_4 + 30H_2O$, $Y_2Cl_6 \cdot 3PtCl_4 + 24H_2O$ und eine Doppelverbindung von $\frac{2}{3}$ Chloroplatinat und normalem:

$$\left.\begin{array}{l} Y_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O \\ Y_2Cl_6 3PtCl_4 + 30H_2O \end{array}\right\} = 2Y_2Cl_6 \cdot 5PtCl_4 + 51H_2O.$$

Yttrium-Goldchlorid, YCl_3, $2AuCl_3 + 16H_2O$, grosse, sehr lösliche Krystalle [CLÈVE (114)], welche 8·84 $\frac{0}{0}$ H_2O (2) über Schwefelsäure verlieren.

Yttriumchlorat, $Y(ClO_3)_3 + 9H_2O$? Durch Wechselwirkung von Yttriumsulfat mit chlorsaurem Baryt und nachherigem Ausfällen des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure entstehen, wenn das Filtrat über Schwefelsäure stehen bleibt, recht gut ausgebildete Krystallblättchen. Das Salz schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser, Sauerstoff und Chlor unter Zurücklassung eines unlöslichen basischen Chlorides [POPP (51), CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Yttriumperchlorat, $Y(ClO_4)_3 + 9H_2O$, sehr zerfliessliche Krystalle [Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumbromid, YBr_3. Brom und Yttererde unter Wasser in Berührung gebracht, wirken höchst unbedeutend auf einander ein. Wird dagegen Yttererde in Bromwasserstoff gelöst, so erhält man beim Abdunsten einen dicken Syrup, aus dem sich kleine, zerfliessliche Krystalle abscheiden [Berlin (82), Clève und Hoeglund (103)]. Nach Duboin (111) bildet es sich durch Erhitzen der Yttererde mit Brom in einem Kohlenoxydstrom [siehe auch Petterson (119)] in analoger Weise wie Chloryttrium. — Es ist farblos, leicht schmelzbar und in einem Gasstrom sehr leicht flüchtig.

Mit Wasser giebt es ein Hydrat YBr_3, $9H_2O$, welches lange, farblose, hygroskopische Nadeln bildet und über Schwefelsäure Wasser verliert [Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumbromat, $Y(BrO_3)_3 + 9H_2O$ [Clève und Hoeglund (103)], entsteht durch Einwirkung von Bariumbromat auf Yttriumsulfat; beim Verdunsten im Vaccuum entstehen farblose, feine Nadeln, die sich in der Hitze in Bromyttrium verwandeln. Detoniren nicht durch einen Hammerschlag, wenn sie mit Kohle und Schwefel gemengt werden; über Schwefelsäure verliert der Körper $7 \cdot 5\, H_2O$ [Berlin (82)].

Yttriumjodid, YJ_3. Frisch gefällte Yttererde löst sich in Jodwasserstoffsäure; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure schiessen kleine, klare, zerfliessliche Krystalle an, die Tetraëder mit abgestumpften Ecken zu sein scheinen. Sie lösen sich leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol; beim Glühen zerfällt die Verbindung in basisches Jodyttrium, an der Luft bräunt es sich sehr schnell [Berlin (82), Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumjodat, $Y(JO_3)_3 + 3H_2O$, resultirt aus Yttriumsalzen und HJO_3 [Clève und Hoeglund (103)], bildet ein weisses Pulver, welches sich in 190 Thln. Wasser löst, in Salpetersäure aber nur wenig löslich ist. — Beim Eindunsten der Lösung scheidet es sich als weisse Rinde aus, welche kein Krystallwasser enthält. Beim Glühen an der Luft zersetzt es sich mit Explosion und Feuererscheinung, wobei sich Jod und Sauerstoff entwickeln [Berlin (82) und Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumperjodat, $(YO)JO_4 + 4H_2O$ [Clève (120)] oder $Y_2O_3 \cdot J_2O_7 \cdot 8H_2O$ (114)], entsteht durch Versetzen von Yttriumacetat mit Ueberjodsäure bis zur Lösung des anfangs entstehenden Niederschlages. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag aus. Die Verbindung $3Y_2O_3 \cdot J_2O_7 \cdot 6H_2O (Y_3J_2O_{16}, 6H_2O)$, wird als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, wenn HJO_3 zu überschüssigem Yttriumacetat zugefügt wird [Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumfluorid, YFl_3. Natürlich kommt es vor als Mischung mit Fluorcalcium und Fluorcerium im Yttrocerit von Finbo (cf. pag. 357). Lösungen der Yttriumsalze werden von freier Fluorwasserstoffsäure, Fluoralkalien oder Fluorammonium gefällt; das Fluorid ist ein gelatinöser, wasserhaltiger, in einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure unlöslicher, in Mineralsäuren löslicher Niederschlag, welcher geglüht ein weisses Pulver bildet und dann in den concentrirtesten Säuren unlöslich ist. Nur durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure wird er zersetzt [Popp (51), Clève und Hoeglund (103)].

Yttriumcalciumfluorid, beschrieben von S. L. Penfield (121).

Yttriumkieselfluorid. Frisch gefällte Yttererde löst sich in nicht zu verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure auf, bei langsamem Abdunsten der Lösung

über Schwefelsäure entstehen zarte, weisse, in Wasser lösliche Nadeln. Bei sehr gelinder Wärme zersetzt sich die Verbindung [CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Verbindungen des Yttriums mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Wismuth.

Yttriumnitrat, $Y(NO_3)_3 + 6H_2O$, erhält man in farblosen, zerfliesslichen Blättchen, wenn man eine concentrirte Lösung von Yttererde in Salpetersäure bei etwa 50° abdunstet und sodann schnell abkühlt; wenn man den Niederschlag von basisch schwefelsaurer Yttererde, den man erhält, sobald eine Yttererdelösung, die Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz enthält, mit Aetzkali gefällt wird, in Salpetersäure auflöst und die Lösung abdunstet, so schiesst daraus leicht schwefelsaure Yttererde an, während die Mutterlauge nur salpetersaures Salz enthält [BERLIN (82)]. POPP (51) erhielt das Salz in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche zerfliesslich sind, sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, wenn das auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampfte Salz in Alkohol gelöst und über Schwefelsäure stehen gelassen wurde. Es schmilzt beim Erhitzen auf 100 bis 120° in seinem Krystallwasser und verliert letzteres gänzlich bei 160 bis 170°.

Basisch salpetersaure Yttererde. Das durch successives Abspülen mit salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol von der Mutterlauge getrennte, über Schwefelsäure getrocknete Salz bildet vollkommen weisse Nadeln, die an feuchter Luft zerfliessen, ihr Krystallwasser in sehr hoher Temperatur verlieren und beim Glühen reine Yttererde zurücklassen, ohne dass dabei eine Schmelzung eintritt. Von reinem Wasser wird die Verbindung zersetzt; sie löst sich aber in Wasser, welches neutrale salpetersaure Yttererde enthält. Durch Kochen mit Wasser entsteht ein gelatinöses, überbasisches Salz [BAHR und BUNSEN (64)].

Yttriumplatojodonitrit, $Y_2 \cdot 3(N_2O_4J_2Pt) + 27H_2O$, gelblich grüne Krystallmasse [s. dieses Handwörterbuch (122), NILSON (123)], und $Y_2(4NO_2Pt)_3 + 9H_2O$, $Y_2(4NO_2Pt)_3 + 21H_2O$ (130).

Yttrium und Phosphor. Wird Yttrium mit Phosphor erhitzt, so entzündet es sich; der gebildete Körper ist schwarzgrau, pulverförmig und entwickelt mit reinem Wasser sehr leicht selbstentzündliches Phosphoswasserstoffgas [WÖHLER (50)]. Nach BERLIN (82) giebt Yttrium mit Phosphor geglüht kein Phosphoryttrium, sondern nur eine geringe Portion phosphorsaurer Yttria.

Yttriumphosphat, YPO_4, findet sich in der Natur als Xenotim (Ytterspath) auf Hitteroen, einer Insel bei Flekkeljord, im südlichen Norwegen, und als Wiserin (s. pag. 358). Künstlich ist es von DUBOIN (124) dargestellt worden durch Erhitzen von 4 Grm. Phosphat und 40 Grm. Kaliumsulfat auf sehr hohe Temperatur während 10 Stunden in Form quadratischer, das Licht scharf brechender Prismen. Dieselbe Verbindung hat auch RADOMINSKY [»Mémoires sur la production de la Xénotime (125, 129)] erhalten [WARTHA (126)].

$YPO_4 + 2H_2O$ aus Yttriumnitrat und PO_4H_3 zu erhalten als eine krystallinisch werdende, in Säuren lösliche Gallerte [CLÈVE (114)].

Yttriumkaliumorthophosphat, $3K_2O, 5Y_2O_3, 6P_2O_5$, bildet sich durch Einwirkung einer grösseren Menge von Yttriumphosphat auf Kaliumsulfat beim Erhitzen während 6 Stunden in Form von farblosen, glänzenden, durchsichtigen, mehrere Millimeter langen Prismen [DUBOIN (124)].

Die Verbindung $3K_2O, Y_2O_3 2P_2O_5$ ist in hexagonalen Lamellen von der Dichte 3·3 bei 20° zu erhalten durch Erhitzen von Yttererde mit einer

Mischung von 0·5 Grm. Kaliumpyrophosphat und 4·5 Grm. Kaliumchlorür oder bei der Einwirkung von Yttriumphosphat auf Kaliumphosphat.

Yttriumpyrophosphat, $2Y_2O_3 \cdot 3P_2O_5$. Yttriumsulfat und schmelzende PO_4H_3 erzeugen ein weisses Pulver, zusammengesetzt aus mikroskopischen, sechsseitigen, in Säuren unlöslichen, vor dem Löthrohr nicht schmelzbaren Krystalltafeln vom spec. Gew. 3·059 [JOHNSON (127)].

$Y_2(H_2P_2O_7)_3 + 7H_2O$ bildet sich beim Auflösen von Yttererde in wässriger Pyrophosphorsäure in kugelförmigen Aggregaten, welche über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser verlieren und beim Glühen nicht schmelzen [CLÈVE (114)].

Yttriumnatriumpyrophoshat, Na_2O, Y_2O_3, $2P_2O_5$, eine Verbindung, welche von WALLROTH (128) durch Schmelzen von Yttria in Phosphorsalz erhalten wurde.

Yttriumkaliumpyrophosphat, K_2O, Y_2O_3, $2P_2O_5$, dargestellt von DUBOIN (124) durch Einwirkung von Kaliummetaphosphat auf reine Yttererde; es stellt kleine, farblose, stark lichtbrechende Prismen dar.

Yttriummetaphosphat, $Y(PO_3)_3$. Wird zu einer Lösung von Yttriumnitrat überschüssige PO_4H_3 zugefügt, abgedampft, gelinde geglüht und mit Wasser extrahirt, so bleibt ein weisses, schweres Krystallpulver, welches in Wasser und Säuren unlöslich ist [CLÈVE (114)].

Yttrium und Arsen.

Yttriumarseniat [BERLIN (82)].

a) Neutrales, ist ein weisser, schwerer Niederschlag, den man bekommt, wenn man eine Yttererdelösung einer Lösung eines neutralen, arsensauren Salzes zufügt, es löst sich leicht in Salpetersäure und die Lösung giebt beim Verdunsten eine Krystallkruste. Mit Ammoniak übergossen, verwandelt es sich in ein basisches Salz.

b) Basisches, erhält man, wenn man ein arsensaures Salz mit einem Ueberschuss einer Yttererdelösung vermischt. Feucht bildet es einen weissen Niederschlag, der auf dem Filter zu Klumpen zusammenschrumpft, welche gelbbraune Farbe und ein hornartiges Aussehen annehmen. In Salpetersäure gelatiniren sie zuerst, dann lösen sie sich.

Yttrium und Silicium.

Die in der Natur vorkommenden Yttriumsilicate sind in der Einleitung erwähnt worden; als künstlich dargestellte Yttriumsilicate sind folgende anzuführen:

$Y_2O_3 \cdot SiO_2$, von DUBOIN (107) als monosymmetrisches, der Constitution des Gadolinits entsprechendes Krystallpulver erhalten durch Erhitzen eines innigen und gut getrockneten Gemisches von 3 Thln. Yttererde, 1 Thl. Kieselsäure und 30 Thln. Chlorcalcium im Windofen während zweier Stunden. Als Nebenprodukt entsteht dabei ein Doppelsilicat des Yttriums und Calciums in langen Prismen.

Yttrium und Kohlenstoff.

Yttriumcyanid bildet sich beim Abdunsten seiner Lösung in weissen Wärzchen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen [BERLIN (82)].

Yttriumkaliumeisencyanür, $YKFe(CN)_6 + 2H_2O$ [POPP (51), WYROUBOFF (132), CLÈVE und HOEGLUND (133)], bildet ein weisses Pulver.

Yttriumkobaltocyanür, $Y_2Co(CN)_6 + 2·5\,H_2O$ (?), aus Kaliumkobaltcyanür, Yttriumnitrat und Alkohol [CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Yttriumplatincyanür, $Y_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$, in grossen, in Wasser löslichen Krystallen zu erhalten (CLÈVE und HOEGLUND).

Yttriumplatinbromcyanid [HOLST (134)].

Yttriumrhodanid, $Y(SCN)_3 + 6H_2O$, gut ausgebildete in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, luftbeständige Prismen [CLÈVE und HOEGLUND (103)].

Yttriumsulfocyanat und Quecksilbercyan, $Y(CNS)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$, in warmem Wasser weniger leicht, als in kaltem lösliche Tafeln, welche über Schwefelsäure einen Theil des Krystallwassers verlieren [CLÈVE (114)].

Yttriumcarbonat, $Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, stellt ein weisses, lockeres, unlösliches Pulver dar, wenn eine Lösung von Yttererde genau mit Natriumcarbonat gefällt wird; bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren erhält man das Salz in Gestalt kleiner, schneeweisser, glänzender Krystalle.

Das Salz löst sich in geringer Menge in freier Kohlensäure, ebenso in Natriumcarbonat und in Ammoniumcarbonat, in letzterem aber nur, wenn es völlig rein ist, eine geringe Beimengung von Eisenoxyd oder Ceriumoxydul macht es fast ganz unlöslich. Die Kohlensäure ist durch Glühen aus dem Salze nicht völlig auszutreiben [BERLIN (82), POPP (51)].

Das Salz enthält Wasser, welches bei etwa 130° vollständig fortgeht. Bei 100° entweicht 1 Mol. Wasser.

Nach CLÈVE besitzen die Alkalicarbonate ein bedeutendes Auflösungsvermögen für Yttriumcarbonat, welches um so grösser ist, in je grösserer Menge das Alkalisalz angewandt wird. Er leitet, um das Yttriumcarbonat zu erhalten, CO_2 in in H_2O suspendirtes Hydroxyd.

$Y_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O$. Wird Yttriumchlorid mit überschüssigem Natriumcarbonat digerirt, so entsteht anfangs ein voluminöser Niederschlag, der in lange, biegsame Nadeln sich umwandelt und sich mit Wasser nicht zersetzt [CLÈVE (114)].

Andere Doppelsalze sind $(CO_3)_2Y(NH_4) + H_2O$ [CLÈVE (114)]. $Y_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$ (CLÈVE).

Yttriumcyanat bildet ein weisses, unlösliches Pulver, das am besten dargestellt wird, wenn man alkoholische Lösungen von cyansaurem Kali und einem Yttererdesalz mischt und eine Weile stehen lässt; das Salz löst sich weder in Wasser noch in Alkohol und ist wasserfrei [BERLIN (82)].

Yttriumformiat [DELAFONTAINE (31, 32), MARIGNAC (33), ROSCOE (26, 135), CLÈVE (114)].

Yttriumacetat [BERLIN (82), CLÈVE (114)]. Yttriumoxalat (136). Yttriumkaliumoxalat [BERLIN (82)]. Weinsaure Ytterde [CLÈVE (82), HOEGLUND (140)]. Buttersaure Yttererde (82). Citronensaure Yttererde (82). Citronensaures Yttererdenatron (82). Aepfelsaure Yttererde (82). Bernsteinsaure Yttererde [CLÈVE (82) und HOEGLUND (140)]. Benzoësaure Yttererde (82). Chinasaure Yttererde (82). Harnsaure Yttererde (82). Gerbsaure Yttererde (82). Crotonsaure Yttererde (82). Meconsaure Yttererde (82).

Die Verbindungen der Yttererde mit Gerbsäure, Traubensäure, Harnsäure, Chinasäure sind schwer löslich und geben wie das Tartrat und Citrat mit den entsprechenden Alkalisalzen lösliche Doppelverbindungen (82).

Yttriumtantalate und Yttriumniobate sind von JOLY (137) durch Zusammenschmelzen von Niob- resp. Tantalsäure mit Yttriumchlorid erhalten werden.

Yttriumwolframiat, $Y_2(WO_4)_3 + 3H_2O$, ist ein weisses Pulver, das sich in ganz geringer Menge in Wasser, etwas mehr in Natriumwolframat löst.

Yttriumnatriumwolframiat, $Y_2Na_8(WO_4)_7$. Dieser durch wolframsaures Natron erhaltene Niederschlag ist krystallisirt erhalten worden [HOEGBAUM (138)].

Yttriummolybdat bildet einen weissen, käseähnlichen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, der getrocknet ein weisses Pulver ist, sich leicht in Salpetersäure löst und sich als neutrales wasserfreies Salz erweist (82). Zu seiner Darstellung verwendet man molybdänsaures Ammoniak.

Yttriumborat. Sowohl Bornatrium als Borstickstoff bringen weisse Niederschläge in Yttererdelösungen hervor, welche feucht fast schleimig und durchscheinend sind, getrocknet weisse Klumpen bilden. Ihre Zusammensetzung ist nicht genau zu bestimmen, weil sie leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen (82). —

Yttriumchromat. Chromsäure löst leicht und unter Brausen Yttriumcarbonat auf; die braune Lösung scheidet nach einiger Zeit ein braunes Pulver ab, das aus basischem Yttriumchromat besteht. Wird die Lösung gekocht, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche ein neutrales Salz enthält, das bei freiwilligem Abdunsten in gelbbraunen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirt (82). POPP (51) fällt, um zu dem Chromat zu gelangen, Yttriumacetat mittelst einer Lösung von neutralem Kaliumchromat [CLÈVE und HOEGLUND (140)].

Analytisches.

Das analytische Verhalten des Yttriums im Allgemeinen ist schon bei »Darstellungsweisen« angegeben. In neuerer Zeit hat BEHRENS (Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, pag. 145) ein mikrochemisches Verfahren angegeben, mittelst dessen noch ganz geringe Mengen von Yttrium erkannt werden können. Versetzt man nämlich schwach saure Lösungen von Yttriumsalzen mit Oxalsäure, so fällt ein ausserordentlich feiner, krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop charakteristische Kreuze bildet. Die Grenze der Reaction liegt bei 0·005 Milligrm. Y.

Löst man das Oxalat in Ammoniumcarbonat, so resultiren Krystalle, welche sich unter dem Mikroskop als tetragonale Pseudooctaëder erweisen.

Setzt man zu einer Lösung von Yttrium-Erbiumcarbonat in Ammoniumcarbonat wenig Ammoniumoxalat, so erhält man ebenfalls diese Krystalle. Die Grenze der Reaction liegt bei 0·00003 Milligrm. Y.

Praktische Verwerthung des Yttriums.

Eingehende Angaben über das AUER v. WELSBACH'sche Gasglühlicht, für welches das Yttriumoxyd gleich den anderen seltenen Erden gebraucht wird, finden sich bei MUSPRATT (139), und in den Deutschen Reichspatenten 39162, 41945 und in diesem Handwörterbuch, Artikel »Zirkon«. G. PRAUSNITZ.

Z

Zimmtverbindungen. *) Im Zimmtöl oder Cassiaöl findet sich Zimmtaldehyd; dieser und die sich von ihm ableitenden Derivate sollen hier besprochen werden.

Zimmtalkohol, Styron, $C_9H_{10}O$, $C_6H_5CH:CH\cdot CH_2OH$, findet sich, an Zimmtsäure gebunden, im flüssigen Storax (1, 2) und im Perubalsam (3).

Darstellung. Man destillirt Storax mit Sodalösung, so lange noch Styrol übergeht, versetzt den Rückstand mit Natronlauge und treibt nunmehr den Alkohol über, der durch Fractioniren gereinigt wird.

Das Styron bildet lange, dünne Nadeln, die bei 33° schmelzen und bei 250° (4) destilliren; das spec. Gew. ist $= 1\cdot 04017$ bei $\frac{24\cdot 8°}{4°}$; $= 1\cdot 0440$ bei $\frac{20°}{4°}$; $= 1\cdot 0338$ bei $\frac{33°}{4°}$; $= 1\cdot 03024$ bei $\frac{36\cdot 1°}{4°}$; $= 1\cdot 00027$ bei $\frac{77\cdot 3°}{4°}$. Das Brechungsvermögen μ_α ist $= 1\cdot 57510$ (5); das Molekularbrechungsvermögen ist zu 72·64 gefunden (ber. = 60·8) worden (6).

---

1) SIMON, Ann. Chem. 31, pag. 274. 2) TÖL, Ann. Chem. 70, pag. 3. 3) DELAFONTAINE, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 156. 4) WOLFF, Ann. Chem. 75, pag. 300. 5) BRÜHL, Ann. Chem. 235, pag. 17. 6) KANONNIKOFF, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 348 u. 352. 7) RÜGHEIMER, Ann. Chem. 172, pag. 122. 8) HATTON u. HODKINSON, Journ. chem. soc. 39, pag. 319. 9) TIEMANN, Ber. 11, pag. 671. 10) RAMDOHR, Jahresber. Chem. 1858, pag. 446. 11) MICHAELIS u. CLAESSEN, Ber. 22, pag. 2239. 12) GRIMAUX, Bull. soc. chim. 20, pag. 120. 13) GRIMAUX, Jahresber. Chem. 1873, pag. 404. 14) STRECKER, Ann. Chem. 93, pag. 370. 15) PIRIA, Ann. Chem. 100, pag. 105. 16) CHIOZZA, Ann. Chem. 97, pag. 350. 17) PEINE, Ber. 17, pag. 2117. 18) OSSIKOWSKY, Ber. 13, pag. 326. 19) BERTAGNINI, Ann. Chem. 85, pag. 271. 20) DUMAS u. PELIGOT, Ann. Chem. 14, pag. 65. 21) ZINCKE u. HAGEN, Ber. 17, pag. 1814. 22) MULDER, Ann. Chem. 34, pag. 157. 23) MESSINGER u. ENGELS, Ber. 21, pag. 333. 24) Act.-Ges. f. Anilinfabrikation in Berlin, D. P. 46321 vom 18. März 1888, Kl. 22. 25) BIGINELLI, Gazz. chim. ital. 1889, pag. 212—214; Ber. 22, pag. 688 Ref. 26) BIGINELLI, Ber. 24, pag. 1319. 27) O. u. G. FISCHER, Ber. 24, pag. 727. 28) P. REMSE, Ber. 23, pag. 3135. 29) REBUFFAT, GAZZ. chim. ital. 20, pag. 158; Ber. 23, pag. 334 Ref. 30) REICHL, Monatsschr. f. Chem. 11, pag. 155. 31) W. v. MILLER u. J. PLÖCHL, Ber. 25, pag. 2056. 32) HAEGELE, Ber. 25, pag. 2754. 33) EDELEANO, Bull. soc. chim. (3) 5, pag. 170. 34) BERTAGNINI, Ann. Chem. 85, pag. 275. 35) GÖSSMANN, Ann. Chem. 100, pag. 57. 36) LAURENT, Journ. pr. Chem. 27, pag. 309. 37) PEINE, Ber. 17, pag. 2110. 38) MASON, Ber. 20, pag. 271. 39) DÖBNER u. MILLER, Ber. 16, pag. 1665; PEINE, Ber. 17, pag. 2117;

Der Zimmtalkohol ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und durch einen angenehmen Hyazinthengeruch ausgezeichnet.

Platinmohr führt ihn in Zimmtaldehyd, stärkere Oxydationsmittel in Zimmtsäure und in Benzaldehyd über.

Natriumamalgam erzeugt Phenylpropylalkohol; dabei entsteht bei gleichzeitiger Anwesenheit grösserer Mengen Wasser etwas Allylbenzol (7), bei Gegenwart von wenig Wasser und von an Natrium reichem Amalgam Styrol und Methylalkohol (8).

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·96 auf 180 bis 200° werden Toluol und Allylbenzol gebildet (9).

Styrylchlorid, C_9H_9Cl, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Styron und darauf folgendes Erhitzen auf 100°. — Es ist eine Flüssigkeit, die bei —19° noch nicht erstarrt (10).

Styrylbromid, C_9H_9Br, wird durch etwa halbstündiges Erhitzen von Zimmtalkohol mit destillirter Bromwasserstoffsäure (von 47·8 % Bromwasserstoff) als dunkle, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe ist weder für sich, noch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirbar (11).

Styryljodid, C_9H_9J, aus Styron und Jodphosphor, ist ein schweres Oel, das sich nicht mit Wasser destilliren lässt (10).

Styrylcyanid, C_9H_9CN, wird durch Kochen des Jodids mit alkoholischem Cyankalium als gelbliches, in Aether leicht, in Alkohol schwer lösliches Oel erhalten, das beim Erwärmen mit Kalilauge verharzt (10).

Aethylstyryläther, $C_{11}H_{14}O$, $C_9H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$, entsteht aus Styrylchlorid und Natriumalkoholat und ist eine sehr hoch siedende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit (10).

Styryläther, $C_{18}H_{18}O$, $C_9H_9 \cdot O \cdot C_9H_9$, durch Erhitzen von Zimmtalkohol mit Bortrioxyd auf 100° gewonnen, stellt ein hellgelbes, dickes, schweres Oel dar, das nicht ohne Zersetzung siedet (10).

Styrylsulfid, $C_{18}H_{18}S$, $C_9H_9 \cdot S \cdot C_9H_9$, ist ein gelbliches, undestillirbares Oel von unangenehmem Geruch (10).

Jungmann, Ber. 25, pag. 2052. 40) Schiff, Ann. Chem. 239, pag. 384. 41) Bischoff, Ber. 7, pag. 1079. 42) Biginelli, Ber. 24, pag. 2965. 43) Pinner, Ber. 17, pag. 2010. 44) E. Fischer u. Steward, Ber. 25, pag. 2556. 45) Bornemann, Ber. 19, pag. 1513. 46) Pinner u. Lifschütz, Ber. 20, pag. 2353. 47) Pinner, Ber. 21, pag. 2321. 48) Pinner u. Spilker, Ber. 22, pag. 686. 49) Antrick, Ann. Chem. 227, pag. 371. 50) W. Dollfus, Ber. 25, pag. 1919. 51) Zincke u. Hagen, Ber. 17, pag. 1815. 52) E. Fischer, Ber. 17, pag. 575. 53) Laubmann, Ber. 21, pag. 1213. 54) Wadsworth, Chem. Soc. Journ. 1890 I., pag. 8. 55) Naar, Ber. 24, pag. 246. 56) Baeyer u. Drewsen, Ber. 16, pag. 2207. 57) Diehl u. Einhorn, Ber. 18, pag. 2336. 58) Einhorn u. Gehrenbeck, Ann. Chem. 250, pag. 374. 59) Göhring, Ber. 18, pag. 720. 60) Kinkelin, Ber. 18, pag. 485. 61) Naar, Ber. 24, pag. 251. 62) Göhring, Ber. 18, pag. 372. 63) Einhorn u. Gehrenbeck, Ber. 22, pag. 45. 64) Einhorn u. Gehrenbeck, Ann. Chem. 253, pag. 348. 65) Naar, Ber. 24, pag. 248. 66) Heusler, Ber. 24, pag. 1806. 67) Baumann, Ber. 18, pag. 885. 68) Baumann u. Fromm, Ber. 24, pag. 1452. 69) Bongartz, Ber. 21, pag. 481. 70) Miller u. Kinkelin, Ber. 19, pag. 526. 71) Miller u. Kinkelin, Ber. 19, pag. 1248. 72) Fiquet, Bull. soc. chim. (3) 7, pag. 11. 73) Liebermann, Ber. 25, pag. 90. 74) Simon, Ann. Chem. 31, pag. 266. 75) Frémy, Ann. Chem. 30, pag. 338. 76) Deville, Ann. Chem. 44, pag. 304. 77) E. Kopp, Ann. Chem. 60, pag. 269. 78) Busse, Ber. 9, pag. 830. 79) Kraut, Ber. 2, pag. 180. 80) Delafontaine, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 156. 81) Kolbe u. Lautemann,

Stycerindibromhydrin, $C_9H_{10}OBr_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2OH$, entsteht beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Styron in Chloroform (12). — Es bildet Tafeln oder Nadeln (aus Aether), die bei 74° schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet es alles Brom als Bromwasserstoff ab und geht in Stycerin, $C_9H_9(OH)_3$, über.

Stycerintribromhydrin, $C_9H_9Br_3$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Styrylbromid, sowie durch wiederholte Destillation von Stycerindibromhydrin mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure. — Es bildet kleine Nadeln (aus Chloroform) vom Schmp. 124°; ist wenig in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform löslich (12).

Stycerinchlordibromhydrin, $C_9H_9ClBr_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$, aus Styrylchlorid und Brom, bildet Tafeln (aus Aether), die bei 16·5° schmelzen und in kaltem Aether wenig, in Chloroform leichter löslich sind (12).

Stycerinacetodibromhydrin, $C_{11}H_{12}Br_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2(C_2H_3O_2)$, wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Stycerindibromhydrin gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in schiefen Prismen vom Schmp. 85 bis 86° (12).

Stycerin, $C_9H_{12}O_3$, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$, wird durch Erhitzen von Stycerindibromhydrin mit 30 Thln. Wasser und etwas Silberacetat auf 150 bis 165° gewonnen. — Es ist eine hellgelbe, gummiartige Masse von bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser, in Alkohol, fast unlöslich in Aether (13).

Styrylamin, $C_9H_{11}N$, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2NH_2$, entsteht aus Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (10). — Es bildet kleine Krystalle (aus Aether).

α-Styrylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, entsteht durch Einwirkung von trocknem Styrylbromid auf unter Benzol befindliches, fein gepulvertes Natriumphenylhydrazin (11). — Farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 54°; leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther.

Ann. Chem. 119, pag. 136. 82) OSCHAFF, Jahresber. 1861, pag. 400. 83) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann Chem. phys. (5) 28, pag. 69. 84) EYKMANN, Rec. d. Acad. chim. des Pays-Bas 5, pag. 297. 85) BERTAGNINI, Ann. Chem. 100, pag. 126. 86) SCHIFF, Ber. 3, pag. 412. 87) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 789. 88) cf. TIEMANN u. HERZFELD, Ber. 10, pag. 68. 89) SLOCUM, Ann. Chem. 227, pag. 55. 90) FITTIG, Ber. 16, pag. 1436. 91) MICHAEL, Am. Chem. Journ. 5, pag. 205. 92) ANSCHÜTZ, Ber. 18, pag. 1948. 93) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 124. 94) FRANKFELD, Ber. 22, pag. 133. 95) LIEBERMANN, Ber. 23, pag. 149. 96) EDELEANO u. BUDISTHEANO, Bull. soc. chim. (3) 3, pag. 191. 97) MILLER, Ann. Chem. 188, pag. 196. 98) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. Chem. 163, pag. 123. 99) RUDNEW, Ann. Chem. 173, pag. 10. 100) HOWARD, Jahresber. 1860, pag. 303. 101) SCHABUS, Jahresber. 1850, pag. 392. 102) E. KOPP, Ann. Chem. 60, pag. 269. 103) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 1612. 104) WEGNER, Ann. Chem. 221, pag. 73. 105) OSSIPOFF, Compt. rend. 108, pag. 811. 106) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 365. 107) CHIOZZA, Ann. Chem. 86, pag. 264. 108) KRAUT, Ann. Chem. 147, pag. 113. 109) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 1257. 110) STENHOUSE, Ann. Chem. 55, pag. 1. 111) ERDMANN u. MARCHAND, Ann. Chem. 44, pag. 344. 112) RUER, Ber. 21, pag. 920. 113) KRÄMER, SPILKER u. EBERHARDT, Ber. 23, pag. 3269. 114) H. ERDMANN, Ber. 24, pag. 2771. 115) LIEBERMANN u. HARTMANN, Ber. 24, pag. 2586. 116) LIEBERMANN u. HARTMANN, Ber. 25, pag. 957. 117) LIEBERMANN u. HARTMANN, Ber. 25, pag. 2124. 118) LIEBERMANN, Ber. 26, pag. 1571. 119) KARSTEN, Ber. 26,

Das Chlorhydrat bildet Nadeln (aus heissem Benzol); aus seiner wässrigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure fast vollständig abgeschieden.

Zimmtaldehyd, Zimmtöl, C_9H_8O, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$, findet sich, neben einem Kohlenwasserstoft, im Zimmtöl oder Cassiaöl. Er entsteht durch Oxydation vom Zimmtalkohol mit Platinmohr (14); beim Glühen von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium (15); beim Sättigen eines Gemenges von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff und darauffolgendem Erhitzen (16); bei 8- bis 10tägigem Stehen bei 30° von 10 Thln. Bittermandelöl mit 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. 10proc. Natronlauge (17) In geringer Menge entsteht er bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas (18).

Darstellung. 1. Zimmtöl, wie es durch Destillation des auf Ceylon, Borneo, in Südamerika etc. vorkommenden, von der verkorkenden Rinde befreiten Bastes von Cinnammomum Ccylanicum Breyn mit Salzwasser oder aus Cinnammomum Cassia Blume des südlichen Chinas, Cochinchinas etc. bereitet wird, wird mit etwas weniger als der doppelten Menge einer 50proc. Natriumbisulfitlösung geschüttelt; der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure (40 Cbcm. Vitriolöl und 40 Cbcm. Wasser auf 100 Cbcm. der Bisulfitlösung) zerlegt; man destillirt, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet das Lösungsmittel und destillirt den Rückstand im Vacuum (19, 17).

2. Zimmtöl wird mit concentrirter Salpetersäure geschüttelt; nach einigen Stunden wird das krystallinische Additionsprodukt abgesaugt und durch Wasser zerlegt (20).

Der Zimmtaldehyd ist eine mit Wasserdämpfen flüchtige, bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, die unter 20 Millim. Druck bei 128 bis 130° siedet; sie ist schwerer als Wasser; spec. Gew. bei $\frac{20°}{4°}$ = 1·0497; das Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1{\cdot}60852$ (5).

Bei der Oxydation entsteht zunächst Zimmtsäure; dann werden Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet.

Cyankalium erzeugt einen amorphen Körper, $(C_9H_8O)_n$(?) (21). Concentrirte Mineralsäuren bewirken Harzbildung (22). Durch Chlor wird bei längerer Einwirkung in der Wärme Tetrachlorzimmtaldehyd, $C_9H_4Cl_4O$, in Nadeln gebildet.

---

pag. 1579. 120) SCHRÖDER, Ann. Chem. 221, pag. 50. 121) ANSCHÜTZ, Ber. 18, pag. 1945. 122) HUGHES, Proc. Chem. Soc. 1891, pag. 70. 123) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 789. 124) KRAUT, Ann. Chem. 147, pag. 112. 125) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 125. 126) SCHIFF, Ann. Chem. 104, pag. 326. 127) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 564. 128) GABRIEL, Ber. 18, pag. 2438. 129) ANSCHÜTZ u. KINNICUTT, Ber. 11, pag. 1220. 130) WEGER, Ann. Chem. 221, pag. 74. 131) CLAISEN, Ber. 23, pag. 976. 132) D. P. 53671 vom 27. März 1890, Kl. 22. 133) W. WISLICENUS u. JENSEN, Ber. 25, pag. 3449. 134) KOPP, Ann. Chem. 95, pag. 320. 135) FRIEDLÄNDER, Ann. Chem. 221, pag. 75. 136) BRÜHL, Ann. Chem. 235, pag. 19. 137) MICHAEL u. FREER, Journ. pr. Chem. 43, pag. 390. 138) MILLER, Ann. Chem. 188, pag. 203. 139) BUCHNER, Ber. 21, pag. 2644; Ber. 25, pag. 44. 140) LADENBURG, Ber. 14, pag. 1879; 15, pag. 1144. 141) ANSCHÜTZ, Ber. 18, pag. 1945. 142) LIEBERMANN u. HARTMANN, Ber. 25, pag. 958. 143) GRIMAUX, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 157. 144) D. P. 62176 vom 17. Sept. 1890, Kl. 12. 145) MILLER, Ann. Chem. 189, pag. 353. 146) TÖL, Ann. Chem. 70, pag. 1. 147) SCHARLING, Ann. Chem. 97, pag. 91. 148) SCHRÖDER, Ber. 13, pag. 1072. 149) SIMON, Ann. Chem. 31, pag. 273. 150) MILLER, Ann. Chem. 189, pag. 344. 151) CLAISEN u. ANTWEILER, Ber. 13, pag. 2124. 152) ROSTOSKI, Ann. Chem. 178, pag. 214. 153) STOCKHAUSEN u. GATTERMANN, Ber. 25, pag. 3535. 154) GERHARDT, Ann. Chem. 87, pag. 76. 155) ROSSUM, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 362. 156) HUTCHINSON, Ber. 24, pag. 176. 157) H. BILTZ, Ber. 25, pag. 2544. 158) CAHOURS, Ann. Chem. 70, pag. 43. 159) BERNTHSEN,

Mit Anilin verbindet sich der Aldehyd zu Zimmtanilid; mit Anilin und Salzsäure entsteht bei 200° Phenylchinolin.

Zimmtaldehyd absorbirt Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff unter Bildung krystallinischer, nicht einheitlicher Produkte (23).

Er verbindet sich mit Dihydrazinstilbendisulfosäure und Dihydrazindiphenyldisulfosäure zu Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen (24).

Erhitzt man 13·2 Grm. Zimmtaldehyd, 26 Grm. Acetessigseter, 3 Grm. Aethylendiamin — an dessen Stelle auch Methylamin oder Anilin treten kann — und 10 Grm. absoluten Alkohol ca. 1 Stunde am Rückflusskühler, so erhält man lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 160 bis 161° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_6$; die Verbindung bildet mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung ein bei 80° schmelzendes Substitutionsprodukt; durch Kalilauge wird sie unter Bildung von Benzoësäure vollständig zersetzt (25).

Zimmtaldehyd vereinigt sich beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Acetessigester und Harnstoff zu schön krystallisirenden Verbindungen (26).

Durch Condensation von Zimmtaldehyd mit p-Amidobenzylalkohol auf dem Wasserbade entsteht die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2OH \\ \diagdown N = CH - CH = CHC_6H_5\end{matrix}$ in farblosen Blättchen (aus Chloroform-Alkohol), die bei 155° schmelzen und in Alkohol, Aether, Wasser, Benzol schwer, in siedendem Chloroform leichter löslich sind (27).

Paranitrobenzylcyanid und Zimmtaldehyd liefern das Condensationsprodukt $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH \\ \ddot{} \\ C_6H_4\begin{matrix}\diagup C\cdot CN \\ \diagdown NO_2\end{matrix}\end{matrix}$ vom Schmp. 205 bis 206° (28), das in Wasser nicht, in Benzol, Chloroform, viel Alkohol und Aether löslich ist.

Wird ein Gemenge von 3 Thln. Natriumphenylacetat, 4 Thln. Zimmtaldehyd und 10 Thln. Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt und dann rasch in kaltes Wasser gegossen, so erhält man nach dem Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen von Cinnamylidendiacetat $C_6H_5CH = CH\cdot CH(C_2H_3O)_2$, vom Schmp. 84 bis 85 (29).

Ber. 20, pag. 1554. 160) CAHOURS, Ann. Chem. 74, pag. 306. 161) HOFMANN, Ber. 13, pag. 1235. 162) KRÜSS, Ber. 17, pag. 1768. 163) ROSTOSKI, Ann. Chem. 178, pag. 214. 164) GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 16, pag. 2037. 165) NAAR, Ber. 24, pag. 249. 166) TÖL, Ann. Chem. 70, pag. 7. 167) JUTZ, Ber. 15, pag. 788. 168) PLÖCHL, Ber. 15, pag. 1945. 169) FORRER, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 182; Ber. 16, pag. 854. 170) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 256. 171) PENDLETON, Journ. pr. Chem. 40, pag. 63. 172) HAUSHOFER, Jahresber. Chem. 1882, pag. 364. 173) NISSEN, Ber. 25, pag. 2664. 174) ROSER u. HASELOFF, Ann. Chem. 247, pag. 146. 175) SEELIG, Ann. Chem. 237, pag. 151. 176) GABRIEL, Ber. 15, pag. 2295. 177) MIERSCH, Ber. 22, pag. 2109. 178) GATTERMANN, Ber. 23, pag. 1218. 179) MILLER u. ROHDE, Ber. 23, pag. 1890. 180) GLASER, Ann. Chem. 143, pag. 330. 181) BARISCH, Journ. pr. Chem. (2), 20, pag. 182. 182) KINNICUTT, Am. Chem. Journ. 4, pag. 26. 183) STOCKMEIER, Dissert. 1883, pag. 52. 184) KINNICUTT u. PALMER, Am. chem. Journ. 7, pag. 385. 185) MICHAEL, Journ. pr. Chem. (2) 35, pag. 357. 186) ANSCHÜTZ u. SELDEN, Ber. 20, pag. 1386. 186a) LEUCKARDT, Ber. 15, pag. 17. 187) ERLENMEYER, Ber. 23, pag. 3130. 188) MICHAEL u. BROWNE, Ber. 19, pag. 1379; 20, pag. 552. 189) RUHEMANN, Journ. chem. Soc. 1892 (1), pag. 278. 190) ROSER u. HASELOFF, Ber. 20, pag. 1576; Ann. Chem. 247, pag. 146. 191) NISSEN, Ber. 25, pag. 2665. 192) LIEBERMANN, u. SACHSE, Ber. 24, pag. 2588. 193) LIEBERMANN u. SACHSE, Ber. 24, pag. 4113. 194) LIEBERMANN, Ber. 25, pag. 2667. 195) GRIESS, Ber. 18, pag. 961. 196) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann

Beim Erhitzen von salzsaurem p-Anisidin mit Zimmtaldehyd und concentrirter Salzsäure entsteht Anhydrozimmtaldehydanisidin in gelben Blättchen vom Schmp. 122°; dasselbe vereinigt sich mit Blausäure zum Nitril, $C_{17}H_{16}N_2O$, welches weisse Blättchen vom Schmp. 126 bis 127° bildet (31).

Schüttelt man Zimmtaldehyd mit einer essigsauren Lösung von p-Amidophenol, so scheidet sich Cinnamyliden-p-Amidophenol, $C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot OH$, in hellgrünen Nadeln vom Schmp. 223° aus (32).

Durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Zimmtaldehyd wird Cinnamylangelicasäure (Schmp. 90°) gewonnen (33).

Zimmtaldehyd liefert bei Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat mit Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn eine gelbbraune Farbenreaction (30).

Beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf 120 bis 130°, oder beim Kochen mit Holzgeist und Chlorzink entsteht Benzylidenaceton, $CH_3CO \cdot CH:CHC_6H_5$.

Zimmtaldehyd addirt in der Kälte Chlorwasserstoff und Salpetersäure. Im ersteren Falle erhält man $C_9H_8O \cdot HCl$; bei dem Einleiten von Salzsäuregas in der Wärme entstehen zwei Harze, $C_{14}H_{12}O$ und $C_{20}H_{16}O$ (22).

Die Salpetersäureverbindung, $C_9H_8O \cdot HNO_3$, welche beim Vermischen von Zimmtöl mit starker Salpetersäure entsteht (s. o. Darstellung), scheidet sich bei rascher Bildung in Blättchen, bei langsamer in schiefen, rhombischen Prismen ab, die in Alkohol und in Aether löslich sind, durch Wasser aber in die Componenten zerlegt werden.

Der Aldehyd vereinigt sich mit Bisulfiten. Die Ammoniumbisulfitverbindung, $C_9H_8O \cdot NH_4 \cdot HSO_3$, bildet Blättchen (34), die beim Glühen mit Kalkhydrat Triphenylamin (35) entwickeln. Die Natriumbisulfitverbindung $C_9H_8O \cdot NaHSO_3$ bildet lange Nadeln (aus Alkohol); und die Kaliumbisulfitverbindung Schuppen aus Alkohol, die in Wasser und Alkohol löslich, in concentrirter Kaliumbisulfitlösung fast unlöslich sind.

Hydrocinnamid, $C_{27}H_{24}N_2$, $N_2(C_6H_5 \cdot C_3H_3)_3$, ensteht beim Einleiten

---

Chem. 163, pag. 126. 197) GABRIEL u. MEYER, Ber. 14, pag. 830. 198) MÜLLER, Ann. Chem. 212, pag. 128. 199) DREWSEN, Ann. Chem. 212, pag. 151. 200) E. FISCHER u. KUSEL, Ann. Chem. 221, pag. 265. 201) TIEMANN u. OPPERMANN, Ber. 13, pag. 2060. 202) BAEYER, Ber. 13, pag. 2257. 203) FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. 14, pag. 1916. 204) E. FISCHER u. KUSEL, Ber. 16, pag. 34. 205) R. SCHIFF, Ber. 11, pag. 1782. 206) LUFF, Ber. 22, pag. 291. 207) OSTWALD, Ann. Phys. Chem. 1, pag. 101. 208) BENDER, Ber. 14, pag. 2359. 209) CHIOZZA, Ann. Chem. 86, pag. 261. 210) FRIEDLÄNDER u. LAZARUS, Ann. Chem. 229, pag. 235. 211) FRIEDLÄNDER u. MÄHLI, Ann. Chem. 229, pag. 224. 212) FRIEDLÄNDER u. MÄHLI, Ann. Chem. 229, pag. 210. 213) ERLENMEYER u. LIPP, Ann. Chem. 219, pag. 224. 214) NAAR, Ber. 24, pag. 250. 215) LIPP, Ber. 19, pag. 2646. 216) C. L. MÜLLER, Ann. Chem. 212, pag. 131. 217) DREWSEN, Ann. Chem. 212, pag. 157. 218) GABRIEL, Ber. 15, pag. 2294; TIEMANN u. OPPERMANN, Ber. 13, pag. 2061; E. FISCHER u. KUZEL, Ann. Chem. 224, pag. 266; FRIEDLÄNDER u. LAZARUS, Ann. Chem. 225, pag. 241; FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 1422; MIERSCH, Ber. 25, pag. 2109. 219) E. FISCHER u. TAFEL, Ann. Chem. 227, pag. 332. 220) ROTHSCHILD, Ber. 23, pag. 3341. 221) TIEMANN u. OPPERMANN, Ber. 13, pag. 2064. 222) GABRIEL, Ber. 16, pag. 2038. 223) MILLER u. KINKELIN, Ber. 18, pag. 3234. 224) MIERSCH, Ber. 25, pag. 2111. 225) GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 16, pag. 2041. 226) PLÖCHL, Ber. 17, pag. 1620. 227) PLÖCHL, Ber. 16, pag. 2815. 228) LUFF, Ber. 22, pag. 291. 229) s. MILLER u. KINKELIN, Ber. 22, pag. 1711. 230) E. FISCHER u. KUZEL, Ann.

von Ammoniak in Zimmtöl (36) oder durch wochenlanges Stehen einer ätherischen Lösung von Zimmtaldehyd mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak.

Leitet man Ammoniak in eine Lösung von 1 Vol. Zimmtaldehyd in 3 bis 4 Vol. absoluten Alkohols, so scheidet sich ein Körper, $C_{54}H_{51}N_5(6C_9H_8O + 5NH_3 - 6H_2O)$, in bei 106 bis 108° schmelzenden Nadeln ab (37). Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Salzsäure im Ueberschusse, so fällt salzsaures Hydrocinnamid aus, welches durch Ammoniak zerlegt wird.

Das Hydrocinnamid bildet Nadeln vom Schmp. 106°. Es wird durch concentrirte Salzsäure, auch bei 240 bis 250°, nicht verändert.

Salze. Chlorhydrat, $C_{27}H_{24}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$, bildet platte Tafeln (aus Aether und Alkohol) vom Schmp. 220 bis 221°. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in Alkohol und Chloroform. Giebt bei 100° das Wasser ab.

Chloroplatinat, $(C_{27}H_{24}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Diphenylallylidenäthylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2$, $(C_8H_7 \cdot CH:N)_2C_2H_4$, entsteht beim Vermischen von Zimmtaldehyd mit Aethylendiamin (38). — Es bildet grosse Tafeln (aus Aether), schmilzt bei 109 bis 110°; ist in Aether mässig, in Alkohol und Benzol leicht löslich. Säuren zersetzen die Verbindung unter Abscheidung von Zimmtaldehyd.

Zimmtanilid, $C_{15}H_{13}N$, $C_9H_8NC_6H_5$, entsteht beim Vermischen von 20 Thln. Anilin mit 20 Thln. Alkohol und 28 Thln. Zimmtaldehyd (39). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmp. 109°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und heissem Alkohol. Alkalien zerlegen das Anilid in der Wärme in die Componenten, während Säuren auch beim Kochen nur langsam einwirken. Salzsäure liefert ein ziemlich beständiges Chlorhydrat.

Es addirt Blausäure unter Bildung von Phenyl-α-Anilidocrotonsäurenitril, $C_6H_5NH \cdot CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5 \cdot CN$.

Salze. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N \cdot HCl$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 149°.

Das Sulfat, $(C_{15}H_{13}N)_2H_2SO_4$, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 157°.

Das Chloroplatinat, $(C_{15}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet Krystalle.

Zimmtpseudocumidid, $C_{18}H_{19}N$, $C_9H_8NC_9H_{11}$, aus Zimmtaldehyd und Pseudocumidin, bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 105 bis 106° (40).

Chem. 222, pag. 272. 231) Gabriel, Ber. 15, pag. 2295. 232) Fischer u. Kuzel, Ann. Chem. 221, pag. 274. 233) Fischer u. Tafel, Ann. Chem. 227, pag. 325. 234) E. Fischer u. Tafel, Ann. Chem. 227, pag. 309. 235) Drory, Ber. 24, pag. 2573. 236) Komppa, Ber. 27, pag. 262 Ref. 237) Carrick, Journ. pr. Chem. 45, pag. 500. 238) Krüss, Ber. 17, pag. 1768. 239) Kafka, Ber. 24, pag. 796. 240) Marchand, Journ. pr. Chem. 16, pag. 60. 241) Herzog, Journ. pr. Chem. 29, pag. 51. 242) Rudnew, Ann. Chem. 173, pag. 8. 243) Palmer, Am. chem. Journ. 4, pag. 163. 244) Liebermann, Ber. 26, pag. 1571 245) Liebermann u. W. Scholz, Ber. 25, pag. 950. 246) Erlenmeyer, Ber. 23, pag. 3130. 247) Liebermann, Ber. 27, pag. 2037. 248) Liebermann, Ber. 22, pag. 141; 23, pag. 2510. 249) C. Liebermann, Ber. 25, pag. 91. 250) Liebermann u. Hartmann, Ber. 24, pag. 2582. 251) Liebermann, Ber. 24, pag. 1101. 252) Liebermann, Ber. 27, pag. 2039. 253) Liebermann, Ber. 27, pag. 284 u. 2045. 254) Wislicenus, Ann. Chem. 272, pag. 17. 255) Liebermann, Ber. 23, pag. 141 u. 512. 256) Erlenmeyer, Ber. 23, pag. 3130. 257) Liebermann, Ber. 27, pag. 2048. 258) W. v. Miller u. Rohde, Ber. 23, pag. 1079; cf. Miller u. Rohde, Ber. 23, pag. 1070. 259) W. Dollfuss, Ber. 26, pag. 1970. 260) Zincke u. Hagen, Ber. 17, pag. 1814. 261) Schiff, Ann. Chem. 239, pag. 384. 262) Hofmann, Ber. 7, pag. 520. 263) Fittig u. Kiesow, Ann. Chem. 156, pag. 249. 264) Alexejew u. Erlenmeyer, Ann. Chem. 121, pag. 375. 265) Popow, Zeitschr. d. Chem. 1865, pag. 111. 266) Conrad, Ann. Chem. 204, pag. 176. 267) Salkowski, Ber. 12, pag. 107 u. 649. 268) Stöckly, Journ. pr.

Zimmt-α-naphtylamin, $C_{19}H_{15}N$, $C_9H_8NC_{10}H_7$, aus Zimmtaldehyd und α-Naphtylamin (40), krystallisirt aus Alkohol in Blättern und Nadeln vom Schmp. 65°.

Zimmt-β-naphtylamin, $C_{19}H_{15}N$, $C_9H_8NC_{10}H_7$, aus Zimmtaldehyd und β-Naphtylamin, bildet lange, glänzende Nadeln, die bei 95 bis 96° schmelzen (40).

Cinnamolurethan, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, $C_9H_8(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$, aus Zimmtöl, Aethylurethan und wenig Salzsäure gewonnen, stellt äusserst feine, mikroskopische Nadeln dar (41), die zwischen 135 und 143° schmelzen und in warmem Alkohol leicht löslich sind. Kochendes Wasser oder leichter heisse, verdünnte Säuren zerlegen es in die Componenten.

Cinnamoldiureïd, $C_{11}H_{14}N_4$, $\begin{matrix} NH_2\cdot CO\cdot NH \\ NH_2\cdot CO\cdot NH \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, wird erhalten, wenn man überschüssige, ziemlich concentrirte, wässrige Harnstofflösung mit Zimmtaldehyd schüttelt. Es ist ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmp. 172°; es wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol sehr allmählich, durch verdünnte Säuren rascher in die Bestandtheile zerlegt; rasche vollständige Zersetzung erfolgt auch; wenn die abgekühlte Suspension in Wasser mit salpetriger Säure behandelt wird. Es addirt Brom. Beim Kochen mit Acetessigester und etwas Alkohol entsteht die in Nadeln vom Schmp. 243 bis 244° krystallisirende Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_3$ (Aethyl-β-cinnamuramidobutyrat oder Aethyl-β-cinnamuramidocrotonat (?) (42).

Tricinnamoltetraureïd, $C_{31}H_{34}N_8O_4$,

$$C_9H_8\!\!<\!\begin{matrix} NH_2\cdot CO\cdot NH \\ NH\cdot CO\cdot NH \end{matrix}\!\!>C_9H_8 \qquad \begin{matrix} NH\cdot CO\cdot NH \\ NH_2\cdot CO\cdot NH \end{matrix}\!\!>C_9H_8$$

entsteht neben dem vorigen; leichter wird es rein erhalten, wenn man Harnstoff und Zimmtaldehyd in Alkohol unter schwacher Erwärmung auf einander wirken lässt. Das sehr feine Pulver schmilzt bei 183 bis 184°. Es ist in seinem Verhalten dem Diureïd sehr ähnlich. Von kochendem, absolutem Alkohol wird

---

Chem. (2) 24, pag. 17. 269) GABRIEL u. ZIMMERMANN, Ber. 13, pag. 1680. 270) FOCK, Ber. 23, pag. 148. 271) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 1257. 272) WEGER, Ann. Chem. 221, pag. 77. 273) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 356. 274) SALKOWSKY, Zeitschr. physiol. Chem. 7, pag. 169. 275) SALKOWSKY, Ber. 18, pag. 321. 276) ERLENMEYER, Ann. Chem. 137, pag. 327. 277) GLACOSA, Zeitschr. physiol. Chem. 8, pag. 109. 278) SESEMANN, Ber. 6, pag. 1086. 279) SESEMANN, Ber. 10, pag. 758. 280) BRÜHL, Ann. Chem. 200, pag. 192. 281) CONRAD u. HODGKINSON, Ann. Chem. 193, pag. 300. 282) HUGHES, Proc. Chem. Soc. 1891, pag. 70. 283) A. HUTCHINSON, Ber. 24, pag. 176. 284) HOFMANN, Ber. 18, pag. 2740. 285) C. LIEBERMANN, Ber. 24, pag. 1107. 286) GABRIEL u. HERZBERG, Ber. 16, pag. 2037. 287) MILLER u. ROHDE, Ber. 23, pag. 1892. 288) W. MIERSCH, Ber. 25, pag. 2112. 289) GLASER, Ann. Chem. 147, pag. 95. 290) ERLENMEYER, Ber. 14, pag. 1867. 291) STAVENHAGEN u. FINKENHEINER, Ber. 27, pag. 456. 292) LIEBERMANN u. FINKENHEINER, Ber. 26, pag. 833. 293) FINKENHEINER, Ber. 27, pag. 889. 294) GÖRING, Ber. 15, pag. 2298, 295) GABRIEL, Ber. 15, pag. 2297. 296) GABRIEL u. ZIMMERMANN, Ber. 13, pag. 1683. 297) cf. GLASER, Ann. Chem. 143, pag. 341. 298) FITTIG u. BINDER, Ann. Chem. 195, pag. 132. 299) ASNCHÜTZ u. KINNICUTT, Ber. 11, pag. 1221. 300) BODEWIG, Ber. 13, pag. 538. 301) SCHMITT, Ann. Chem. 127, pag. 320. 302) FITTIG u. KAST, Ann. Chem. 206, pag. 33. 303) L. MEYER, Ber. 25, pag. 3121. 304) ERLENMEYER, Ann. Chem. 271, pag. 160. 305) LIEBERMANN u. HARTMANN, Ber. 26, pag. 829. 306) LIEBERMANN, Ber. 26, pag. 245,

es wenig aufgenommen, löst sich darin aber ziemlich leicht, wenn man Zimmtaldehyd zusetzt. Wird die Lösung 4 bis 5 Stunden gekocht, so entsteht eine sehr beständige Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_2$ oder $C_{18}H_{23}N_3O_3$ (?) in farblosen Nadeln vom Schmp. 220° (42).

Zimmtaldehydcyanhydrin, $C_{10}H_9NO$, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)CN$, entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Zimmtöl mit absoluter Blausäure (43), beim Eintröpfeln von concentrirter Salzsäure auf ein Gemenge von etwas mehr, als 1 Mol. Cyankalium und 1 Mol. Zimmtaldehyd, gelöst in wenig Aether (27). Der hierbei entstehende Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in warmem Benzol gelöst und aus der Lösung durch Ligroïn gefällt. — Es bildet Krystallkörner vom Schmp. 80 bis 81° (43); 75° (37); ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Phenyl-α-Crotonsäure. Geht durch Einwirkung von Brom in Phenyldibromoxybutyronitril über (44).

Geht bei 12stündigem Stehen bei 7° mit salzsaurem Hydroxylamin, der äquivalenten Menge Soda und wässrigem Alkohol in Phenylvinyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(NH_2):NOH$, (Schmp. ca. 140°) und Zimmtaldoxim über (45).

Erhitzt man 3 Thle. Cyanhydrin mit 1 Thl. fein gepulvertem Harnstoff $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf schwach siedendem Wasserbade, so erhält man das Harnstoffderivat, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, in grossen, bei 160° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln (46, 47, 48). Dasselbe geht durch Verseifen mit 60 bis 80 Thln. verdünnter Salzsäure in

Styrylhydantoïn, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\begin{matrix} \diagup CO\cdot NH \\ \diagdown NH\cdot CO \end{matrix}$ über

(46, 47, 48). Dasselbe bildet glänzende Blättchen, die in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich sind. Es schmilzt bei 172°. Durch Auflösen in verdünnten Alkalien oder alkalisch reagirenden Salzlösungen und Fällen mit verdünnten Säuren geht es in eine bei 195 bis 198° schmelzende Verbindung über. die dieselben Eigenschaften besitzt und identische Derivate liefert (Stereo-

285 u. 1662. 307) ERLENMEYER, Ber. 26, pag. 1659. 308) HIRSCH, Ber. 27, pag. 885. 309) ANSCHÜTZ u. KINNICUTT, Ber. 11, pag. 1220; 12, pag. 538. 310) ERLENMEYER, Ber. 13, pag. 308. 311) MICHAEL u. BROWNE, Ber. 19, pag. 1380. 312) STOCKMEYER, Dissert. 1883, pag. 86. 313) FORRER, Ber. 16, pag. 855. 314) GABRIEL u. STEUDEMANN, Ber. 15, pag. 846. 314) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. Chem. 163, pag. 132. 316) C. MÜLLER, Ann. Chem. 212, pag. 148. 317) EINHORN, Ber. 16, pag. 2208. 318) PRAUSNITZ, Ber. 17, pag. 596. 319) BASLER, Ber. 16, pag. 3002. 320) BASLER, Ber. 17, pag. 1494. 321) BAEYER, Ber. 13, pag. 2257. 322) DREWSEN, Ann. Chem. 212, pag. 151. 323) FRIEDLÄNDER u. WEINBERG, Ber. 15, pag. 1423. 324) E. FISCHER u. KUZEL, Ber. 16, pag. 1453. 324) LUFF, Ber. 22, pag. 291. 326) ECKHARDT, Ber. 22, pag. 272. 327) STÖHR, Ann. Chem. 225, pag. 59. 328) ERLENMEYER u. LIPP, Ann. Chem. 219, pag. 194. 329) PLÖCHL, Ber. 17, pag. 1623. 330) HAUSHOFER, Jahresber. d. Chem. 1883, pag. 482. 331) SCHULZE, u. BARBIER, Journ. pr. Chem. (2), 27, pag. 342; Ber. 16, pag. 1711. 332) SCHULTZE u. BARBIER, HOPPE-SEYLER's Zeitschr. physiol. Chem. 9, pag. 85. 333) SCHULTZE u. NÄGELI, Zeitschr. physiol. Chem. 11, pag. 201. 334) POSEN, Ann. Chem. 195, pag. 144; 200, pag. 97. 335) GABRIEL u. ZIMMERMANN, Ber. 12, pag. 602. 336) FRIEDLÄNDER, Ann. Chem. 219, pag. 223; 229, pag. 227. 337) ERLENMEYRE u. LIPP, Ann. Chem. 219, pag. 219; 213. 338) STÖHR, Ann. Chem. 225, pag. 87. 339) E. FISCHER u. KUZEL, Ann. Chem. 222, pag. 282. 340) GÖHRING, Jahresber. Chem. 1877, pag. 860. 341) VALET, Ann. Chem. 154, pag. 63.

isomerie?). Durch 12stündiges Erwärmen mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat, Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser und Fällen mit Essigsäure erhält man Styrylpseudohydantoïn (s. u.).

Aethyläther, $C_{13}H_{14}N_2O_2$, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_2H_5}_{NH\cdot CO}$, entsteht, wenn man Styrylhydantoïn mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge und etwas überschüssigem Bromäthyl mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Man befreit das Reactionsprodukt von Alkohol, wodurch man einen anfangs öligen, nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand erhält. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und dann aus Benzol erhält man den Aether in weissen Krystallkrusten vom Schmp. 162°, die schwer in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol löslich sind. Durch Erhirzen mit Bariumhydrat im Einschmelzrohr auf 100° wird der Aether gespalten in Kohlendioxyd, Aethylamin und Phenyl-α-amidocrotonsäure (48).

Acetylderivat, $C_{13}H_{12}O_2O_3$, $C_8H_7\cdot CH\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_2H_3O}_{NH\cdot CO}$, entsteht durch 4stündiges Kochen des Hydantoïns mit der 6fachen Menge Essigsäure. Anhydrid. — Kleine, weisse Prismen vom Schmp. 185° (48); ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Styrylhydantoïnbromid, $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH\langle{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}$, erhält man auf Zusatz von mit Chloroform verdünntem Brom zu in kochendem Chloroform gelösten Hydantoïn. — Krystallpulver, welches unter lebhaftem Aufschäumen bei 198 bis 200° sich zersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich und geht über in

Styrylhydantoïnhydroxylbromid,

$$C_{11}H_{12}N_2O_3Br,\ C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHOH\cdot CH\langle{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO};$$

dasselbe wird auch erhalten, wenn man zu einer concentrirter Lösung von Styrylhydantoïn in Alkohol oder Wasser Bromwasser fliessen lässt. — Es bildet kleine, weisse, bei 223° unter Zersetzung schmelzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol), die ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind (48). Durch 5 Minuten langes Erwärmen mit der äquivalenten Menge wässriger Natronlauge entsteht

Oxystyrylhydantoïn, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, $C_6H_5\cdot CH:C(OH)\cdot CH\langle{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}$, als in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung bei 185° schmilzt (48).

Styrylhydantoïnäthoxylbromid,

$$C_{13}H_{15}N_2O_3Br,\ C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH\langle{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO},$$

erhält man durch Hinzufügen von trocknem Brom zu einer absolut alkoholischen Lösung von Styrylhydantoïn und Fällen mit Wasser. — Es bildet aus verdünntem Alkohol kleine, weisse, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Benzol, wenig in Wasser löslichen, bei 175° unter Zersetzung schmelzende Prismen (48).

Styrylhydantoïnsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_3$, entsteht durch Einwirkung von Barytlösung auf Styrylhydantoïn oder leichter durch Kochen von Styrylhydantoïnamid (s. u.) mit der berechneten Menge Natronhydrat und Fällen mit Essigsäure.

Darstellung. 3 Grm. Hydantoïn werden mit so viel titrirter Barytlösung, dass auf 1 Mol. des ersteren $\frac{3}{4}$ Mol. $Ba(OH)_2$ kommen, 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten der Ueberschuss des Baryts durch Kohlendioxyd entfernt und dadurch gleichzeitig eine geringe Menge entstandener Phenylamidocrotonsäure mitgefällt. Aus dem etwas eingeengten Filtrate wird die Hydantoïnsäure durch Essigsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

Die Hydantoïnsäure bildet weisse, in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, schmilzt bei 185° und spaltet in höherer Temperatur unter tieferer Zersetzung Wasser ab. Beim Kochen mit Salzsäure geht sie in Styrylhydantoïn über (48).

Silbersalz, $C_{11}H_{11}N_2O_2Ag$, wird aus dem Bariumsalz durch Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Styrylhydantoïnamid, $C_{11}H_{13}N_3O_2$,

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH_2 \\ \diagdown NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix},$$

wird leicht erhalten, wenn man den Styrylcyanhydrinharnstoff (s. o.) bei 0° in der 10fachen Menge Schwefelsäure löst, die Lösung 24 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur stehen lässt und dann langsam auf 50 Thle. Eis giesst. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Amid als weisser Niederschlag aus, der durch wiederholtes Lösen in schwach ammoniakalischem Wasser gereinigt wird.

Das Amid bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser sich löst und zwischen 210 und 220° unter Aufschäumen und starker Ammoniakentwicklung sich zersetzt. Durch Kochen mit der äquivalenten Menge Alkalien geht es in Hydantoïnsäure, durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in das Hydantoïn über (48).

Styrylpseudohydantoïn, $C_{11}H_{10}N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH \\ \quad\quad | \\ \diagdown O - C\cdot NH\end{matrix},$$

wird durch 12stündiges Erwärmen (am besten mit Unterbrechungen) von Styrylhydantoïn mit einer absolut alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kalihydrat am Rückflusskühler gewonnen. Das mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Reactionsgemisch wird mit Essigsäure angesäuert, und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt.

Das Pseudohydantoïn bildet kleine, seideglänzende Nadeln, die sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien sind und bei 300° sich zersetzen.

Der Aethyläther, $C_{13}H_{14}N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO\cdot N\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \diagdown O - C\cdot NH\end{matrix},$$

wird erhalten, indem man das Pseudohydantoïn mit der äquivalenten Menge in 80proc. Alkohol gelösten Kaliumhydrats und etwas überschüssigem Bromäthyl in geschlossenem Rohr 5 Stunden lang auf 100° erhitzt, den Röhreninhalt mit Wasser fein zerreibt, schwach alkalisch macht, um etwa vorhandenes unverändertes Pseudohydantoïn zu entfernen und dann mit Wasser und Alkohol auswäscht.

Der Styrylpseudohydantoïnäthyläther ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Amylalkohol. Schmp. 280°. Bei 10stündigem Erhitzen mit einer concentrirten Barythydratlösung auf 100° tritt Spaltung ein in Kohlendioxyd, Aethylamin, Ammoniak und Phenyl-α-crotonsäure (48).

Styrylpseudohydantoïndibromid, $C_{11}H_{10}N_2O_2Br_2$,

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH\cdot Br\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH \\ \quad\quad | \\ \diagdown O - C:NH\end{matrix},$$

wird dargestellt, indem man das Pseudohydantoïn in vielem Chloroform möglichst fein vertheilt, überschüssiges Brom hinzufügt und erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich undeutliche Krystalle ab, deren Menge beim Verdunsten des Chloroforms sich etwas vermehrt. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 250°; sind sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, leichter, aber anscheinend nicht ohne Zersetzung, in heissem Alkohol (48).

Bei der Darstellung ist jede Spur von Wasser auszuschliessen, weil dadurch ein Theil des Dibromids zersetzt und gallertartige Ausscheidung aus dem Chloroform bewirkt wird.

Cinnamdiacetonamin, $C_{15}H_{19}NO + \frac{1}{2}H_2O$,

$$\begin{array}{c} NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot \dot{C}O + \frac{1}{2}H_2O, \end{array}$$

entsteht bei 15stündigem Kochen von 6 Thln. Diacetonaminoxalat mit 25 Thln. Alkohol und 5 Thln. Zimmtaldehyd. Das ausgeschiedene Oxalat wird durch Kalilauge zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt (49). — Es bildet kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser und schmilzt bei 49°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol.

Zimmtaldoxim, Phenylacrylaldoxim, C_9H_9NO,

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH:CH \cdot C \cdot H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \ddot{N} \cdot OH \end{array}$$

wird erhalten durch Behandeln von Zimmtaldehydhydrocyanid mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässrig alkoholischer Lösung bei 30 bis 40° (45), sowie von Zimmtaldehyd in starker Natronlauge mit Hydroxylaminchlorhydrat (50).

Darstellung (50). Man löst Zimmtaldehyd in einem Ueberschusse von starker Natronlauge und fügt die anderthalbfache Menge von salzsaurem Hydroxylamin hinzu. Nach etwa eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in die klar gebliebene, gelblichbraun gefärbte Lösung Kohlendioxyd eingeleitet, wobei zuerst eine geringe Menge einer bräunlichen Schmiere ausfällt, die abfiltrirt wird. Bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd scheiden sich gelbe, haarfeine Nadeln aus, die mit mässig concentrirter Essigsäure und mit Wasser gewaschen werden.

Das Oxim wird aus Benzol in centimeterlangen, wohlausgebildeten, prismatischen, von Pyramidenflächen begrenzten Säulen erhalten; es schmilzt bei 135° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird jedoch dabei theilweise zu Zimmtsäurenitril und Wasser zersetzt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Alkalien.

Das Chlorhydrat bildet seideglänzende Nadeln.

Das Acetat, $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH = CH - C - H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N - OCO\,CH_3 \end{array}$, wird durch Beträufeln des Zimmtaldoxims mit Essigsäureanhydrid, Stehenlassen der sich verflüssigenden Masse über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum, Waschen des festgewordenen Produktes mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus Aether gewonnen. Es stellt lange Prismen vom Schmp. 69 bis 70° dar und riecht nach Essigsäure und Zimmtsäurenitril, in welche es sich nach wenigen Tagen, sehr schnell beim Befeuchten mit Wasser zersetzt (50).

Das Benzoat, $C_{16}H_{13}NO_2$, $C_9H_8N \cdot O \cdot C_7H_5O$, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Zimmtaldoxim in der Kälte erhalten. — Es bildet in Wasser und Ligroïn unlösliche, in kaltem Alkohol und Benzol schwer lösliche Nadeln (aus wässrigem Alkohol).

Cinnamolhydrazin, Zimmtaldehydhydrazin, $C_{15}H_{14}N_2$, $C_6H_5 \cdot N_2H:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, bildet feine Nadeln oder Platten (aus Alkohol) vom Schmp. 168° (52). Es wandelt sich bei der Destillation in das isomere Diphenylpyrazolin um (53).

Cinnamyldimethylglyoxalin, $C_{13}H_{14}N_2$, $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C - NH \diagdown \\ \quad\quad \| \quad\quad\quad\quad C \cdot CH:CH \cdot \\ CH_3 \cdot C - N \diagup\!\!\!= \end{array}$ C_6H_5, entsteht durch Einwirkung von Diacetyl und Ammoniak auf Zimmtaldehyd. — Schmp. 201—202° (54).

α-Monochlorzimmtaldehyd, Phenyl-α-chloracroleïn, C_9H_7ClO, $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CHO$, wird gewonnen, indem man rohes Zimmtaldehyddichlorid (s. u.) in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschuss von Kalium-

acetat einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, und das gefallene Oel in der Kälte stehen gelassen, bis es krystallinisch erstarrt ist; dann presst man es ab und krystallisirt aus Aether-Benzin um.

Es bildet grosse, glänzende, rhombische Krystalle, die bei 34 bis 36° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind (55). Beim Nitriren entstehen o- und p-Nitroderivate (s. u.). Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht das

Aldoxim, C_9H_8NOCl, $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CH(NOH)$, in langen, in Alkohol leicht löslichen, bei 157 bis 159° schmelzenden Tafeln.

Das Hydrazon, $C_{15}H_{13}ClN_2$, $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CH(N_2HC_6H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in schmalen, gelben Blättchen vom Schmp. 160°; es bräunt sich an der Luft.

Dimethyl-p-phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CH[N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$, bildet aus Alkohol orangegelbe Nadeln vom Schmp. 122 bis 124°; es wird beim Kochen mit Säuren leicht zersetzt.

Zimmtaldehyddichlorid, $C_9H_8Cl_2O$, $C_6H_5CHCl \cdot CHCl \cdot CHO$, entsteht durch Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Zimmtaldehyd in 3 Thln. Chloroform in der Kälte mit Chlor und Verdunsten des Lösungsmittels. Der krystallinische Rückstand wird mit Benzol und Benzin gewaschen. — Krystalle von unangenehmem, zu Thränen reizendem Geruch; leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr zersetzlich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung des Monochloraldehyds (55).

Monobromzimmtaldehyd, Phenyl-α-Bromakroleïn, C_9H_7BrO, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CHO$, wird durch Einwirkung von Brom auf Zimmtaldehyd in Essigsäure und Kochen des Produktes mit Kaliumcarbonat gewonnen (51).

Darstellung. 10 Thle. Zimmtaldehyd werden in 25 Thln. Essigsäure gelöst, 12 Thle. Brom hinzugefügt und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kaliumcarbonat (zur Bindung der Essigsäure und 1 At. Brom) gekocht.

Es bildet grosse, stark glänzende, monokline Prismen (aus Aether) vom Schmp. 72 bis 73° und ist sehr beständig; es verbindet sich nicht mit Brom; Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt zu Phenylbromacrylsäure (Schmp. 130°). Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu $C_{14}H_{13}BrN_2$, $C_6H_5 \cdot CH:BrC \cdot CH \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, breiten, gelben, glänzenden Blättern, die bei 129 bis 130° schmelzen.

Aldoxim, C_9H_8NOBr, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CH(NOH)$, bildet perlmutterglänzende Tafeln (aus warmem Alkohol) vom Schmp. 136 bis 137°.

Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{17}N_2Br$, $C_6H_5CH:CBr \cdot CH[NC_6H_4N(CH_3)_2]$, bildet gelbe, in Alkohol und Benzol schwer lösliche Schuppen, die bei 253 bis 255° schmelzen (55).

o-Nitrozimmtaldehyd, $C_9H_7NO_3$, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CHO$, entsteht bei einstündigem Kochen der Verbindung von o-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd und Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid (56), ferner, neben p-Nitroaldehyd, durch Nitriren von Zimmtaldehyd (57).

Darstellung. Man trägt 25 Thle. Zimmtaldehyd in eine abgekühlte Lösung von 20 Grm. Kaliumnitrat in 500 Grm. Vitriolöl ein, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol und giesst das gleiche Volumen einer Lösung von Natriumbisulfit hinzu. Man schüttelt um, kühlt rasch ab und trägt festes Kochsalz in die Lösung ein. Hierdurch wird nur die p-Nitroaldehydbisulfitverbindung ausgefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit dem 10fachen Volumen Wasser.

Hierauf giesst man allmählich Vitriolöl hinzu und schüttelt mit Benzol aus; der dadurch gewonnene Nitrozimmtaldehyd wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Der Aldehyd, bei 127° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Chloroform und heissem Wasser, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser. Silberoxyd führt ihn in o-Nitrozimmtsäure über; bei der Reduction liefert er Chinolin. Wenn man gleiche Theile o-Nitrozimmtaldehyd, Malonsäure und Eisessig 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man o-Nitrophenylbutin-ω-Dicarbonsäure, $C_{12}H_9NO_6$; erhitzt man jedoch 15 Thle. Nitroaldehyd mit 10 Thln. Malonsäure und Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 120 bis 125°, so tritt daneben noch o-Nitrophenylbutan-α-hydroxy-ω-dicarbonsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(OH)CH(COOH)_2$ auf (58).

o-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd, o-Nitrophenyl-α-chloracroleïn, $C_9H_6ClNO_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CHO$, entsteht neben der Paraverbindung beim Nitriren von α-Chlorzimmtaldehyd. Er bildet gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Aether), die bei 112 bis 113° schmelzen (55). Mit Hydroxylamin erhält man

Das Aldoxim, $C_9H_7ClN_2O_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH \cdot NOH$, in gelben Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 191°.

Das Hydrazon, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH(N_2HC_6H_5)$, krystallisirt aus Eisessig in gelben, an der Luft sich bräunenden Blättchen vom Schmp. 140 bis 141°.

Das Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH[NC_6H_4N(CH_3)_2]$, bildet rothbraune Prismen (aus Aether und Benzin), die bei 128 bis 130° schmelzen.

o-Nitro-α-bromzimmtaldehyd, o-Nitrophenyl-α-chloracroleïn, $C_9H_6BrNO_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CHO$, wird, neben der p-Verbindung, beim Nitriren von α-Bromzimmtaldehyd unterhalb 0° gewonnen. Er bildet lange, gelbliche Nadeln (aus Benzol-Benzin), die bei 96 bis 97° schmelzen (55).

Das Aldoxim, $C_9H_7BrN_2O_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH(NOH)$, bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 161 bis 162°.

Phenylhydrazon, $C_{15}H_{12}BrN_3O_2$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH(N_2HC_6H_5)$, krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättchen vom Schmp. 134°.

Das Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2Br$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBrCH[NC_6H_4N(CH_3)_2]$, stellt glänzende, bronceartige Nadeln dar, die bei 172 bis 173° schmelzen.

m-Nitrozimmtaldehyd, $C_9H_7NO_3$, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CHO$, wird (60) beim Kochen des Additionsproduktes von Acetaldehyd und m-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Alkohol oder Acetanhydrid; ferner aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd und Natronlauge gewonnen (59).

Darstellung. Man versetzt ein Gemisch aus 100 Grm. m-Nitrobenzaldehyd, 2 Liter Alkohol und 2 Liter Wasser mit 35 Grm. käuflichem Acetaldehyd und 70 Grm. 10proc. Natronlauge, lässt 12 Stunden lang stehen und filtrirt ab. Der Niederschlag wird bei 30 bis 40° getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (60).

Der m-Nitrozimmtaldehyd bildet lange, feine Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 116°; ist schwer löslich in heissem Wasser, in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

m-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd, m-Nitrophenyl-α-chlorakroleïn, $C_9H_6ClNO_3$, m-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CHO$, entsteht durch Einleiten von Chlor in in Chloroform gelöstem m-Nitrozimmtaldehyd und Behandeln des entstandenen,

unbeständigen Dichlorproduktes mit Kaliumacetat und Eisessig. — Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Blättchen, welche bei 112° schmelzen und in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind (61). Sein

Aldoxim, $C_9H_7ClN_2O_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH(NOH)$, bildet zwischen 185 bis 186° schmelzende, schwach gelb gefärbte Nädelchen.

Das Hydrazon, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH(N_2HC_6H_5)$, stellt hellgelbe Schuppen (aus Eisessig) vom Schmp. 154 bis 156° dar.

Das Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2Cl$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH[N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2]$, krystallisirt aus Alkohol in braunen, stumpfen Nädelchen. Schmp. 225 bis 227°.

m-Nitro-α-bromzimmtaldehyd, m-Nitrophenyl-α-bromakroleïn $C_9H_6BrNO_3$, m-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CHO$ (60), wird durch Einwirkung von Brom auf m-Nitrozimmtaldehyd in Eisessig wie das Chlorderivat dargestellt. — Es bildet lange, feine Nadeln (aus Alkohol), die gegen 90° schmelzen. Das

Aldoxim, $C_9H_7BrN_2O_3$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH(NOH)$, bildet hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 199 bis 200° (60).

Phenylhydrazon, $C_{15}H_{12}BrN_3O_2$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH \cdot N_2HC_6H_5$, goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 120° (60).

Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2Br$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH[NC_6H_4N(CH_3)_2]$, bildet aus Alkohol rothbraune Prismen, die bei 145 bis 147° schmelzen (61).

p-Nitrozimmtaldehyd, $C_9H_7NO_3$, $C_6H_4(NO_2)CH:CH \cdot CHO$, entsteht, neben der o-Verbindung, beim Nitriren von Zimmtaldehyd (cf. o.); ferner bei zweistündigem Kochen von rohem p-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Essigsäureanhydrid (62).

Darstellung. Aus Zimmtaldehyd (s. o. bei o-Nitrozimmtaldehyd). Die Natriumbisulfitverbindung wird in Wasser gelöst, Vitriolöl zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt.

Der p-Nitrozimmtaldehyd bildet lange Nadeln, die bei 141 bis 142° schmelzen. Unterwirft man ihn der PERKIN'schen Reaction, so entsteht die Paranitrophenylbutincarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH \end{matrix}$; durch Condensation mit Malonsäure in Eisessiglösung wird die Paranitrophenylbutin-ω-dicarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH:CH \cdot CH:C \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \end{matrix}$, gewonnen (63). Durch Einwirkung von Aceton und Natronlauge wird p-Nitrophenylbutinmethylketon $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COCH_3$, und p-Dinitrodiphenyldibutinketon, $CO(CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, erhalten (64). Mit Hydroxylamin entsteht das

Aldoxim, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(NOH)$, in gelben Krystallen (aus Alkohol) vom Schmp. 178 bis 179° (64).

Das Anilid, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:NC_6H_5$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 122 bis 123° (64).

p-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd, p-Nitrophenyl-α-chlorakroleïn, $C_9H_6ClNO_3$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CHO$ (65), entsteht neben dem o-Derivat (s. o.) und wird von diesem durch Aether getrennt; es krystallisirt in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 145°. Mit Hydroxylamin bildet es das

Aldoxim, $C_9H_7ClN_2O_3$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH(NOH)$, in gelblichen Nadeln (aus Alkohol), die zwischen 213 bis 215° schmelzen.

Das Hydrazon, $C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH(N_2HC_6H_5)$, bildet zinnoberrothe Blättchen vom Schmp. 179°; ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich und beständig gegen Säuren und Alkalien.

Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CH[N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2]$, stellt dunkelbraune Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 185° dar. Es wird durch Säuren leicht zersetzt.

p-Nitro-α-bromzimmtaldehyd, p-Nitrophenyl-α-bromakroleïn, $C_9H_6BrNO_3$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CHO$, wird neben der o-Verbindung beim Nitriren von α-Bromzimmtaldehyd unter 0° (65), sowie durch Einwirkung von Brom auf p-Nitrozimmtaldehyd und Eisessiglösung (64) gewonnen.

Es bildet gelbliche Nädelchen vom Schmp. 136; ist in Alkohol schwerer löslich, als das o-Derivat.

Das Aldoxim, $C_9H_7BrN_2O_3$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH(NOH)$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 205 bis 207°.

Das Hydrazon, $C_{15}H_{12}BrN_3O_2$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBrCH(N_2HC_6H_5)$, bildet schön rubinrothe Kryställchen vom Schmp. 154°, die in heissem Eisessig ziemlich löslich sind.

Dimethyl-p-Phenylendiaminderivat, $C_{17}H_{16}N_3O_2Br$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CH[N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2]$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in broncefarbenen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 172 bis 173° aus.

Sulfozimmtaldehydschweflige Säure. Das Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot C_2H_3(KSO_3) \cdot CH(OH)KSO_3 + H_2O$, entsteht in derben Nadeln, wenn man zu einer heissen, concentrirten Lösung von 2 Mol. Kaliumbisulfit 1 Mol. Zimmtaldehyd zufügt. Bei der Destillation, sowie beim Kochen mit Natronlauge wird Zimmtaldehyd regenerirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht schweflige Säure und es entsteht

Zimmtaldehydsulfonsäure, $C_9H_{10}SO_4$, $C_6H_5 \cdot C_2H_3(HSO_3)CHO$ (66), deren wässrige Lösung beim Kochen mit Natriumacetat und 2 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz der Zimmtaldehydrazonsulfonsäure, $C_{21}H_{24}N_4SO_3$, in gelben Krystallblättern vom Schmp. 165 bis 166° erzeugt. Dasselbe wird durch Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Phenylhydrazin, schwefliger Säure und Zimmtaldehydphenylhydrazon zersetzt.

Zimmtaldehydphenylmercaptal, $C_{21}H_{18}S_2$, $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CH(SC_6H_5)_2$ (67), wird durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Zimmtaldehyd und 2 Mol. Thiophenol gewonnen. — Es bildet glänzende Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 80 bis 81°.

Zimmtaldehyd-p-Bromphenylmercaptal, $C_{21}H_{16}Br_2S_2$, $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_4Br)_2$, entsteht aus Zimmtaldehyd, p-Bromthiophenol und Chlorwasserstoff (67) in langen Nadeln (aus Alkohol oder Aether), die unter Zersetzung bei 105 bis 107° schmelzen und in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind.

α-Trithiozimmtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$, wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung von Zimmtöl gewonnen (68).

Darstellung. 10 Thle. Zimmtöl werden in 200 Thln. Alkohol, welchem 15 Cbcm. concentrirter Salzsäure zugesetzt sind, gelöst. In die durch Kältemischung gekühlte Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich abscheidet, wird nach 24 Sunden abgesaugt und mit wenig Benzol in der Kälte angerührt. Aus der abfiltrirten Benzollösung wird der α-Trithiozimmtaldehyd durch Alkohol gefällt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

Der α-Trithiozimmtaldehyd schmilzt bei 167°, ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Löst man ihn in Jodäthyl und lässt diese Lösung einige Tage stehen, so wandelt er sich in

β-Trithiozimmtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$, um; derselbe entsteht als Nebenprodukt der α-Verbindung; reichlicher erhält man ihn, wenn man die weingeistige Lösung des Zimmtaldehyds vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs mit dem gleichen Volum alkoholischer Salzsäure vermischt.

Der β-Trithiozimmtaldehyd ist in kaltem Benzol fast unlöslich und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Benzol, welches erhebliche Mengen davon aufnimmt, in kleinen, prismatischen Kryställchen vom Schmp. 213°. Es ist in Eisessig schwer, in kaltem und warmem Alkohol, ebenso in Aether, fast unlöslich.

Zimmtaldehydthioglykolsäure, $C_{11}H_{12}SO_2$, $C_6H_5CH:CHCH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei mehrstündiger Einwirkung von Zinkstaub auf Zimmtaldehyddithioglykolsäure (s. u.) in alkalischer Lösung und Fällen mit Salzsäure (69). — Sie bildet seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 76 bis 77°.

Zimmtaldehyddithioglykolsäure, $C_{13}H_{14}S_2O_4$, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_2$, entsteht beim Vermischen von Zimmtaldehyd mit Thioglykolsäure (69). — Sie bildet Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 142 bis 143°; wird von Zinkstaub und Alkali in Thioglykolsäure und Zimmtaldehydthioglykolsäure zerlegt.

α-Methylzimmtaldehyd, $C_{10}H_{10}O$, $C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$, entsteht bei 24stündigem Stehen von 100 Grm. Benzaldehyd, gelöst in 1 Liter Alkohol und 5 Liter Wasser, mit 58 Grm. Propionaldehyd und 70 Grm. 10proc. Natronlauge (70).

Man säuert mit Essigsäure an, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether. Das Oel wird mit dem ätherischen Auszuge vereinigt und im Vacuum fraktionirt. Zur Reinigung wird der Aldehyd in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt.

Der α-Methylzimmtaldehyd stellt ein hellgelbes Oel dar, das unter 100 Millim. Druck bei 150° siedet.

m-Nitromethylzimmtaldehyd, $C_{10}H_9NO_3$, $C_6H_4(NO_2)CH:C(CH_3) \cdot CHO$, entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd, Propionaldehyd und Natronlauge in derselben Weise, wie der Methylzimmtaldehyd (70). — Er bildet dünne Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 83°, ist leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in heissem Wasser. Wird von ammoniakalischer Eisenvitriollösung zu Amidomethylzimmtaldehyd reducirt, während mit Zinn und Salzsäure eine Base $C_{10}H_{11}N$ gebildet wird. Beim Stehen mit Anilin entsteht das

Anilid, $C_{22}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$, in gelben Nädelchen vom Schmp. 170°.

m-Amidomethylzimmtaldehyd, $C_{10}H_{11}NO$, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$ (71).

Darstellung. Eine alkoholische Lösung von 5 Thln. m-Nitromethylzimmtaldehyd wird in ein heisses Gemisch von 80 Thln. Eisenvitriol und Ammoniak gegossen. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus.

Der m-Amidomethylzimmtaldehyd bildet Krystalle vom Schmp. 60°. Er ist sehr unbeständig, indem er sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation umwandelt. Mit Essigsäure-Anhydrid bildet er ein

Acetylderivat, $C_{12}H_{13}NO_2$, $NH(C_2H_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3)CHO$, welches aus Aether-Alkohol in kurzen, dicken Prismen vom Schmp. 120° krystallisirt.

Zimmtsäurenitril, C_9H_7N, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$, wird durch Erhitzen der durch Condensation von Benzaldehyd mit Cyanessigsäure zu erhaltenden Benzyliden-α-cyanessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH:C\begin{smallmatrix} CN \\ COOH \end{smallmatrix}$, über den Schmelzpunkt (180°); aus Zimmtsäureamid und Phosphorpentachlorid (155); sowie aus Bleirhodanid und Zimmtsäure bei 190° (162) gewonnen (72). — Es stellt eine bei 252 bis 254° destillirende Flüssigkeit dar, welche in der Kälte erstarrt und dann bei + 11° schmilzt. Es geht durch Verseifen mit verdünnter Salzsäure in Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot H \\ H \cdot \ddot{C} \cdot COOH \end{matrix}$ (118), über (73). Dieselbe findet sich im flüssigen Storax, theils frei, theils als Styracin (s. u.) (74); im Tolubalsam (75, 76, 77), frei und an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (78); im Perubalsam, theils frei, theils an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (79, 80); in der Sumatrabenzoë (81, 82); in den Blättern und Stengeln von *Globularia alypum* und *G. vulgaris* (83), sowie in den Blättern von *Eukianthus japonicus* (84).

Die Zimmtsäure entsteht auf mannigfache Weise.

Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid auf 120 bis 130° (85); von Benzaldehyd und Essigsäure mit Salzsäure oder Chlorzink (86); von 2 Thln. Bittermandelöl mit 3 Thln. Essigsäure-Anhydrid und 1 Thl. Natriumacetat, bei welcher Reaction statt der letzteren auch Natriumvalerianat (87, 88), Natriumbutyrat bei 180° (89) oder Natriummalonat (90) verwendet werden kann.

Benzaldehyd nnd Malonsäure liefern bei 130° ebenfalls Zimmtsäure (91); ebenso Benzalmalonsäure beim Erhitzen (118).

Bei langsamer Destillation von Fumarsäurediphenylester erhält man Zimmtsäurephenylester (92).

Zimmtsäure entsteht ferner bei der Destillation von γ- und δ-Isatropasäure (93); findet sich unter den Spaltungsprodukten von Rohcocaïnen (94); wird durch Reduction von Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und Eisessig; aus Isozimmtsäure (cf. u.) bei der Destillation (95); sowie glatt als Aethylester aus Benzaldehyd und Essigäther gewonnen; auch durch 24 stündiges Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl, 1 Mol. Chloracetyl und 3 Mol. Natriumacetat ist Zimmtsäure nahezu quantitativ (96) zu erhalten.

Darstellung: Aus Storax: Roher Storax wird im Dampfbade durch ein Tuch filtrirt und je 600 Grm. des Filtrates mit 67 Grm. Natronlauge und 1½ Liter Wasser 2 Tage lang stehen gelassen. Die wässrige Schicht wird abgegossen und durch Kohlendioxyd Storesin gefällt.

Der Extractionsrückstand, welcher noch alle gebundene Zimmtsäure enthält, wird nun durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge (auf 1½ Kilo Storax 2 Liter Natronlauge von 24° B.) verseift; worauf man die Natronlösung abgiesst und den Rückstand mehrfach mit Wasser auskocht.

Die vereinigten, wässrigen Flüssigkeiten werden dann durch Salzsäure gefällt, und die Zimmtsäure aus kochendem, hochsiedendem (105 bis 130°) Ligroïn umkrystallisirt (97, 98, 99).

Die Zimmtsäure bildet monokline Säulen (aus Alkohol) vom Schmp. 133°; sie siedet bei raschem Erhitzen fast ohne Zersetzung bei 300 bis 304°, während sie bei längerem Kochen in Kohlendioxyd und Styrol (100, 113) zerfällt. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das spec. Gew. ist = 1·195 (101); = 1·245 (102); = 1·2475 bei 4° (103); = 1·0565 bei $\frac{133°}{0°}$ (104). Die Ver-

brennungswärme ist = 1042·3 Cal. (73); = 1039·4 Cal. (105); das elektrische Leitungsvermögen s. (106).

Die Zimmtsäure löst sich in 3500 Thln. Wasser von 17° und in 4·3 Thln. absolutem Alkohol von 20°; ferner in 16·8 Thln. Chloroform und 109·6 Thln. Schwefelkohlenstoff von 15°; sie ist in Aether sehr leicht, in heissem Ligroïn ziemlich löslich, wird aber von kaltem Ligroïn fast gar nicht aufgenommen.

Beim Glühen mit Kalk oder Baryt zerfällt sie in Kohlendioxyd, Styrol und Benzol und beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Benzoësäure (107, 108), während mit Natron vorzugsweise Kohlendioxyd und Benzol gebildet werden (109).

Durch Oxydationsmittel (110) wird Zimmtsäure zunächst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure verwandelt; daher geht auch in den Organismus eingeführte Zimmtsäure in den Harn als Hippursäure über (111).

Natriumamalgam führt Zimmtsäure in Wasser in Hydrozimmtsäure; rauchende Brom- und Jodwasserstoffsäure in Brom- bezw. Jodhydrozimmtsäure; unterchlorige Säure in Phenylchlormilchsäure; wässrige Chlorjodlösung in α-Jod-β-Phenylmilchsäure; Kaliumsulfit bei längerem Kochen in Phenylsulfopropionsäure über.

Kaliumpermanganat oxydirt hei 0° zu Phenylglycerinsäure (112).

Heisse rothe, rauchende Salpetersäure oder besser salpetrige Säure oder Erhitzen mit Natriumnitritlösung erzeugt ω-Nitrostyrol (114).

Die Zimmtsäure condensirt sich mit Phenolen; lässt man 5 Grm. der ersteren mit 5 Grm. Phenol, 7 Cbcm. Schwefelsäure und 7 Cbcm. Eisessig längere Zeit stehen oder erwärmt man das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man Phenylhydrocumarin, $C_{15}H_{12}O_2$ (115, 116); aus Zimmtsäure und Resorcin wird Phenylhydroumbelliferon, $C_{15}H_{12}O_3$; aus Zimmtsäure und Hydrochinon ein isomeres Oxyphenylhydrocumarin erhalten (116).

Aus Zimmtsäure, Metaxylol und Schwefelsäure entsteht Xylylphenylpropionsäure, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH \\ | \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}$ (106), mit Benzol in derselben Weise Diphenylpropionsäure, $C_6H_5\cdot CH(C_6H_5)CH_2\cdot COOH$, Phenylendiphenyldipropionsäure, $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH \\ \diagdown CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix}$, und Phenylhydrindon (117).

Zimmtsäure und Toluol erzeugen Phenyltolylpropionsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ pCH_3\cdot C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot COOH,$$

und Zimmtsäure und m-Xylol liefern Phenylxylylpropionsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2C_6H_3 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2COOH \text{ (119).}$$

Beim Kochen mit 50proc. Schwefelsäure zerfällt Zimmtsäure in Kohlendioxyd, Distyrol, $C_{16}H_{16}$, und Distyrensäure, $C_{17}H_{16}O_2$.

Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein auf 200° erhitztes Gemenge von zimmtsaurem Natrium und Natriumäthylat entstehen ölige Säuren, $C_{17}H_{24}O_2$ etc. (120).

Die Zimmtsäureester der Phenole zerfallen bei der Destillation an der Luft in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe (121), z. B. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOC_6H_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 + CO_2$.

Die neutralen, löslichen, zimmtsauren Salze fällen Manganlösungen sofort. (Unterschied von Atropasäure).

Zimmtsäure und Benzoësäure lassen sich von einander trennen, wenn man das Gemisch beider Säuren mit Phosphorpentachlorid behandelt; derjenige Theil des Reactionsproduktes, welcher unter 10 Millim. Druck bis zu 95° überdestillirt, enthält dann alles Benzoylchlorid (122).

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_9H_7O_2$.

Natriumsalze, $Na \cdot C_9H_7O_2$ und $NaC_9H_7O \cdot C_9H_8O_2$ (123).

Kaliumsalz, $K \cdot C_9H_7O_2$.

Magnesiumsalz, $Mg(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$.

Kalksalz, $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$, Nadeln. Löst sich wasserfrei in 601 Thln. Wasser von 13° und in 608 Thln. von 17·5° (124); in 430 Thln. von 19° (125); das wasserhaltige Salz löst sich in 370 Thln. Wasser von 19° (125).

Bariumsalz, $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$, Blätter.

Strontiumsalz, $Sr(C_9H_7O_2)_2 + 4H_2O$.

Zinksalz, $Zn(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$.

Cadmiumsalz, $Cd(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (126).

Bleisalz, $Pb(C_9H_7O_2)_2$, ist ein schwer lösliches Pulver.

Mangansalz, $Mn(C_9H_7O_2)_2 + 4H_2O$.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_7O_2)_2 + Cu(OH)_2$.

Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_7O_2$, ist ein kaum löslicher Niederschlag vom spec. Gew. 2·073 (127).

Zimmtsäuredinitrür, $C_9H_8O_2(NO_2)_2$, entsteht beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung von 1 Thl. Zimmtsäure in 5 Thln. Benzol (128). — Sehr unbeständige, wasserhelle Krystalle, die durch Wasser in Kohlendioxyd, salpetrige Säure und Nitrostyrol zerfallen.

Zimmtsäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot CH_3$, bildet Krystalle, die bei 33·4° (129); 36° (130) schmelzen und bei 263° (129); 259·6° (red.) (130) destilliren; spec. Gew. = 1·0415 bei $\frac{36°}{0°}$.

Zimmtsäureäthylester, $C_{11}H_{12}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_2H_5$, findet sich in kleinen Mengen im Storax (138); er entsteht ausser nach den gewöhnlichen Methoden durch Einwirkung von Natriumäthylat oder besser von metallischem Natrium auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Essigäther (131, 132); beim Erhitzen von benzylidenoxalessigsaurem Kupfer (133).

Darstellung (131, 132). Zu überschüssigem reinem, d. h. alkoholfreiem Essigäther bringt man unter Eiskühlung drahtförmiges Natrium und lässt unter fortgesetzter guter Kühlung den Benzaldehyd (1 Mol. auf 1 Atom Natrium) allmählich zufliessen. Wenn alles Natrium verschwunden ist, lässt man noch einige Zeit stehen, fügt alsdann die erforderliche Menge Eisessig und darauf Wasser hinzu und trennt die aufschwimmende Essigätherschicht von der wässrigen Lösung. Dieselbe wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und das nach dem Abdestilliren des Essigäthers rückständige Oel rectificirt. Ausbeute an Zimmtsäureäthylester ca. 100 bis 110 § vom Gewicht des angewandten Benzaldehyds.

Der Ester schmilzt bei 12° (135) und destillirt bei 271°. Das spec. Gew. bei 0° = 1·0656 (134); = 1·0662 (120); bei 20·2° = 1·0498 (134); Brechungsvermögen μ_α = 1·55216 (136).

Der Ester bildet mit Natriumacetessigester ein Condensationsprodukt $C_{15}H_{16}O_4$ (137); mit Diazoessigäther verbindet er sich zu Phenylpyrazolindicarbonsäureäthyläther, $C_{15}H_{18}N_2O_4$ (139).

Diäthylamidoäthylester, Cinnamyltriäthylalkaleïn, $C_{15}H_{21}NO_2$, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O\,CO \cdot C_8H_7$, entsteht beim Erwärmen von Diäthyläthoxylamin mit Zimmtsäure und verdünnter Salzsäure (140).

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt ölig, erstarrt bald krystallinisch.

Das Pikrat, $C_{15}H_{21}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet Nadeln (aus heissem Wasser.)

Zimmtsäure-n-propylester, $C_{12}H_{14}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_3H_7$, ist eine bei 283—284° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0435 bei 0° (130).

Zimmtsäurephenylester, $C_{15}H_{12}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_6H_5$, aus Phenol und Zimmtsäurechlorid (141) schmilzt bei 72·5° und siedet unter 15 Millim. Druck unzersetzt bei 205 bis 207°. Bei der Destillation in Luft zerfällt er in Kohlendioxyd und Stilben. Er addirt, in Schwefelkohlenstoff gelöst, leicht 1 Mol. Brom unter Bildung von

Zimmtsäurephenylesterdibromid, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot C_6H_5$, einer in schönen, bei 127° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung (142).

Zimmtsäurebenzylester, $C_{16}H_{14}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot CH_2C_6H_5$, findet sich im Perubalsam (cf. o.) und entsteht beim Kochen von Benzylchlorid mit zimmtsaurem Natron und Alkohol (143). — Er bildet Prismen vom Schmp. 30° und ist im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Zimmtsäure-p-Kresylester, $C_{16}H_{14}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_6H_4CH_3$, schmilzt bei 100 bis 101° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 230° (141); bei der Destillation in Luft zerfällt er in Kohlendioxyd und Methylstilben.

Zimmtsäure-Guajacolester, »Styracol«, wird durch Erwärmen gleicher Moleküle Guajacol und Zimmtsäurechlorid auf dem Wasserbade; oder durch Einwirkung von Guajacol bezw. Guajacolsalz auf Zimmtsäure bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid, -oxychlorid, Sulfurylchlorid, Kohlenoxychlorid oder sauren Alkalisalzen erhalten. Er soll als Ersatz für Guajacol, Tolu- und Perubalsam medizinische Verwendung finden (144).

Zimmtsäurephenylpropylester, $C_{18}H_{18}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 . CH_2 \cdot C_6H_5$, findet sich im Storax (145) und entsteht bei der Reduction einer alkalischen Lösung von Styracindibromid, $C_9H_7O_2 \cdot C_9H_9Br_2$, mit Zink und Schwefelsäure. — Er stellt eine nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit dar.

Thymylester, $C_{19}H_{20}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_{10}H_{13}$ (141), schmilzt bei 69 bis 70° und destillirt unter 15 Millim. Druck bei 239—240°.

Zimmtsäure-β-Naphthylester, $C_{19}H_{14}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_{10}H_7$, schmilzt bei 101—102° (141).

Zimmtsäurezimmtester, Styrylester, Styracin, $C_{18}H_{16}O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot C_3H_4 \cdot C_6H_5$, findet sich im Storax (138).

Darstellung. Warm filtrirter Storax wird kalt in unter 100° siedendes Ligroïn gegossen, die Lösung auf die Hälfte abdestillirt, vom öligen Bodensatz abgegossen und einige Zeit stehen gelassen.

Oder man wäscht filtrirten Storax so lange mit verdünnter Natronlauge, als diese sich noch stark färbt; dann wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Der Styrylester krystallisirt in Nadeln oder Säulen vom Schmp. 44° (146), im flüssigen, unreinen Zustande ist das spec. Gew. = 1·085 bei 16·5° (147), im festen Zustand = 1·1565 (148). Er löst sich in 3 Thln. kochendem und in 20 bis 22 Thln. kaltem Alkohol vom spec. Gew. 0·825; sowie in 3 Thln. kaltem Aether (149).

Tetrachlorstyracin, $C_{18}H_{12}Cl_4O_2$, $C_9H_6ClO_2 \cdot C_9H_6Cl_3$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Styracin (146). — Es ist eine gelbe, zähe, klebrige Masse, die von heissem Alkohol und Aether gelöst wird. Alkoholisches Kali führt es in Chlorzimmtsäure über.

Styracindibromid, $C_{18}H_{16}Br_2O_2$, $C_9H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, wird durch Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Styracinlösung oder in eine solche von zimmtsaurem Phenylpropylester gewonnen (150). — Es sind monokline Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 151°, sehr schwer löslich in Aether

und kaltem Alkohol; zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Zimmtsäure und Bromkalium. Zink und Schwefelsäure reduciren in alkoholischer Lösung zu Zimmtsäurephenylpropylester.

Styracintetrabromid, $C_{18}H_{16}Br_4O_2$, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot C_9H_9Br_2$, entsteht bei längerem Stehen von Styracindibromid mit Brom als zähes Harz, das in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich ist. Natriumamalgam erzeugt daraus Hydrozimmtsäurephenylpropylester (150).

Zimmtsäurechlorid, Cinnamylchlorid, C_9H_7OCl, aus Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid, bildet Krystalle, die bei 35 bis 36° schmelzen und unter 58 Millim. Druck bei 170 bis 171° destilliren (151, 152). Lässt sich mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaction leicht mit Phenoläthern wie Phenetol, Anisol und Naphthyläthyläther zu Ketonen condensiren (153).

Zimmtsäurecyanid, $C_{10}H_7NO$, $C_9H_7O \cdot CN$, entsteht durch Einwirkung von Cyansilber auf Zimmtsäurechlorid (151). — Es bildet Prismen (aus Chloroform oder Aether) vom Schmp. 114 bis 115°; ist ziemlich leicht löslich in warmem Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroïn. Wasser zersetzt es langsam, warme Kalilauge schnell in Blausäure und Zimmtsäure.

Zimmtsäure-Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, $(C_9H_7O_2)_2O$, wird aus Zimmtsäurechlorid und entwässertem Kaliumoxalat gewonnen. — Es ist ein bei 127° schmelzendes Krystallpulver, das unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol ist (154).

Essigzimmtsäure-Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_3$, $C_2H_3O_2 \cdot C_9H_7O$, aus Acetylchlorid und zimmtsaurem Natron, ist sehr unbeständig.

Benzoëzimmtsäure-Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, $C_7H_5O_2 \cdot C_9H_7O$, aus Benzoylchlorid und zimmtsaurem Natrium, ist ein Oel vom spec. Gew. 1·184 bei 23°.

Zimmtsäureamid, C_9H_9NO, $C_9H_7O \cdot NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Zimmtsäurechlorid in blättrigen Krystallen vom Schmp. 141·5° gewonnen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Alkohol reichlich, in Aether schwieriger löslich (155). Natriumamalgam führt es in verdünnt alkoholischer Lösung in Hydrozimmtsäureamid über (156).

Zimmtsäureamidjodid, $C_9H_9NJ_2$, $C_6H_5CH:CH \cdot CJ_2 \cdot NH_2$, wird beim Zusammenrühren von Zimmtsäurenitril mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gebildet; es ist krystallinisch, schmilzt unter Zersetzung zwischen 105° und 110°, ist in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff nicht, in Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Durch Wasser wird es in Jodwasserstoff und Zimmtsäurenitril zerlegt (157).

Zimmtsäureanilid, $C_{15}H_{13}NO$, $C_9H_7O \cdot NH(C_6H_5)$, bildet feine, in heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln (158).

Zimmtsäurediphenylamid, $C_{21}H_{17}NO$, $C_6H_7O \cdot N(C_6H_5)_2$, wird durch Einwirkung von Diphenylamin auf Cinnamylchlorid in Nadeln vom Schmp. 152 bis 153° erhalten (159).

Zimmtsäurenitranisidin, $C_{16}H_{14}N_2O_4$, $C_9H_7O \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)OCH_3$, aus Zimmtsäurechlorid und Nitranisidin, bildet kleine, gelbliche, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln (160).

Zimmtamidothiophenol, $C_{15}H_{11}NS$, $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Zimmtsäure mit o-Amidothiophenol; es bildet dicke Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 111°, ist unlöslich in Natronlauge, löslich in concentrirter Salzsäure und aus dieser Lösung durch Wasser fällbar (161).

Zimmthydroxamsäure, $C_9H_9NO_2$, $N(C_9H_7O)(HO)H$, entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtsäurechlorid, neben Dizimmthydroxamsäure (s. u.), und wird dem Gemisch durch Aether entzogen; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heissem Wasser übergossen, wobei die meiste beigemengte Zimmtsäure zurückbleibt. Man reinigt durch das Bariumsalz. — Die Zimmthydroxamsäure bildet Krystalle vom Schmp. 110°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Benzin. Eisenchlorid ruft in ihrer Lösung eine intensive, violette Färbung hervor (163).

Salze. Die Alkalisalze, $K\cdot C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$, welches gelbe Krystalle, und $Na\cdot C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$, welches gelbe Blättchen bildet, sind leicht zersetzlich.

Das Bariumsalz, $Ba(C_9H_8NO_2)_2$, stellt gelbe Krystalle dar; es zerfällt beim Glühen in Ammoniak und eine Base C_8H_7N (?).

Das Bleisalz, $Pb(C_9H_8NO_2)_2$, ist ein gelblich-weisser Niederschlag.

Dizimmthydroxamsäure, $C_{18}H_{15}NO_3$, $(C_9H_7O)_2\cdot N(OH)$, bildet Prismen oder Blättchen vom Schmp. 152°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol. Bei der Destillation zerfällt sie in Zimmtsäure, einen krystallisirten Körper, $C_{17}H_{11}N_3O_4$, u. a. m.

Salze. Das Kaliumsalz, $K\cdot C_{18}H_{14}NO_3$, ist ein gelbes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser Zimmtsäure abspaltet.

Das Bleisalz, $Pb(C_{18}H_{14}NO_3)_2$, ist amorph.

Das Silbersalz, $Ag\cdot C_{18}H_{14}NO_3$, ist ein weisser Niederschlag.

Chlorzimmtsäuren, $C_9H_7ClO_2$.

o-Chlorzimmtsäure, $C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot COOH$, entsteht durch Erwärmen von o-Diazozimmtsäurenitrat mit rauchender Salzsäure (164). — Sie bildet undeutliche Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 200°, die in Alkohol und Aether löslich sind, von heissem Benzol weniger, von Ligroïn und Wasser, auch in der Hitze, fast nicht aufgenommen werden. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren zu Chlorhydrozimmtsäure.

m-Chlorzimmtsäure, $C_6H_4Cl\cdot CH:CHCOOH$, aus m-Amidozimmtsäure, krystallisirt in undeutlichen Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 176°. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, wird von heissem Wasser leichter aufgenommen, als die o-Verbindung, von Benzol und Ligroïn aber wenig gelöst (164).

p-Chlorzimmtsäure, $C_6H_4ClCH:CH\cdot COOH$, aus p-Amidozimmtsäure, ist undeutlich krystallinisch. Schmp. 240 bis 242°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol (164).

α-Chlorzimmtsäure, Phenyl-α-Chloracrylsäure, $C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot COOH$, entsteht leicht durch Oxydation von α-Chlorzimmtaldehyd (s. o.) (165) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung; aus gechlortem Styracin (166); beim Behandeln von Phenyldichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, neben wenig β-Chlorzimmtsäure (167); aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Kalium und Acetanhydrid (168); durch Kochen von Phenylchlormilchsäure mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat (169); aus α-β-Phenyldichlorpropionsäure (171); α-Chlorzimmtsäurechlorid wird beim Behandeln von Benzoylessigsäureäthylester mit einem Gemisch aus Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid gewonnen (170).

Die α-Chlorzimmtsäure bildet aus Wasser weisse, lange, dünne Nadeln; monokline Krystalle (172), die bei 142 bis 143° (167); 138 bis 139° (165); 137°

(171) schmelzen, fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroïn sind.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwerer löslich, als das der β-Säure, wodurch eine Trennungsmethode gegeben ist.

Charakteristisch ist das Bariumsalz, $(C_9H_6ClO_2)_2Ba + H_2O$, welches sich als krystallinisches Pulver ausscheidet, wenn eine Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbarium versetzt wird; aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden Blättchen (165).

β-Chlorzimmtsäure, Phenyl-β-Chloracrylsäure, $C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot COOH$, entsteht aus Phenyldichlorpropionsäure und alkoholischem Kali (167), sowie durch Addition von Salzsäure an Phenylpropiolsäure (171). — Sie bildet längliche Blättchen und trimetrische Krystalle (172) vom Schmp. 114°; 132·5° (171).

α-β-Dichlorzimmtsäure, Phenylpropiolsäuredichlorid, $C_9H_6 \cdot Cl_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CCl:CCl \cdot COOH$ (173, 174), wird durch Einwirkung von Chlor auf Phenylpropiolsäure dargestellt.

Darstellung. In eine kalt gehaltene Lösung von Phenylpropiolsäure in Chloroform leitet man bis zur Sättigung Chlor ein, worauf man das Lösungsmittel freiwillig verdunsten lässt. Den halb breiigen Rückstand saugt man auf Porcellan ab und löst den zurückbleibenden, festen Theil in Chloroform, worauf man die Lösung mit Ligroïn fällt.

Die Dichlorzimmtsäure bildet Blättchen vom Schmp. 120 bis 121°; sie zeigt nur schwachen Geruch. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, wird dagegen von Petroläther und kaltem Wasser nicht aufgenommen. Die ganz reine Säure wird von Sodalösung farblos aufgelöst; ist sie nicht ganz rein, so wird die alkalische Lösung beim Kochen oder bei längerem Stehen schön purpurroth. Bei längerem Kochen der Säure in Alkohol mit Zink entsteht Zimmtsäure.

Salze. Ammoniumsalz, $C_6H_5 \cdot CCl \cdot CCl \cdot COONH_4$, bildet lange Nadeln; seine Lösung fällt Barium-Calcium-Magnesiumsalze nicht; Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag.

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_5Cl_2O_2$, bildet weisse, in siedendem Wasser lösliche Nadeln.

Der Methylester, $CH_3 \cdot C_9H_5Cl_2O_2$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt, ist ein farbloses Oel.

α-Trichlorzimmtsäure, $C_9H_5Cl_3O_2$, $C_6H_2 \cdot \overset{5}{Cl} \cdot \overset{4}{Cl} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot COOH$, entsteht bei Behandeln von α-Trichlorbenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäure-Anhydrid in bei 200 bis 201° schmelzenden Nadeln (175).

β-Trichlorzimmtsäure, $C_9H_5Cl_3O_2$, $C_6H_2 \cdot \overset{4}{Cl} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot \overset{2}{Cl} \cdot \overset{1}{C}H_2 \cdot COOH$, nach derselben Reaction mit β-Trichlorbenzaldehyd gewonnen, stellt kleine Warzen (aus Alkohol) vom Schmp. 185° dar (175).

Bromzimmtsäuren, $C_9H_7BrO_2$.

o-Bromzimmtsäure, $C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot COOH$, erhält man durch Erwärmen von 1 Thl. o-Diazozimmtsäurenitrat mit 10 Thln. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·49 (176); ferner durch Ueberführung der o-Amidosäure in die Diazoverbindung und Zerlegung derselben mittelst Bromkalium und Kupferpulver (177, 178).

Im letzteren Falle ist es nöthig, die mit Kupferpulver behandelte Reactionsflüssigkeit nach längerem Stehen durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden zu erhitzen; hierbei tritt ein Farbenumschlag der röthlichen Flüssigkeit in hellgelbgrün ein, eine reichliche Stickstoffentwicklung findet statt, und der gebildete Niederschlag setzt sich rasch ab. Man filtrirt in der Kälte ab, trennt die Säure vom Kupfer durch Lösen in Soda, filtrirt und fällt fractionirt mit Salzsäure. Schliesslich krystallisirt man aus verdünntem, siedendem Alkohol um.

Die o-Bromzimmtsäure bildet feine, flache Nadeln oder Schuppen vom Schmp. 212 bis 212·5°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird sie zu o-Bromhydrozimmtsäure reducirt.

m-Bromzimmtsäure, $C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht beim Behandeln von m-Diazozimmtsäurenitrat mit Bromwasserstoffsäure (176), sowie aus m-Brombenzaldehyd mit Hilfe der PERKIN'schen Reaction (179).

Darstellung: 60 Thle. m-Brombenzaldehyd werden mit 120 Thln. Essigsäure-Anhydrid und 20 Thln. Natriumacetat ca. 20 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Aus dem noch warmen, in Wasser gegossenen Reactionsgemisch wird etwas unveränderter Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, wobei die gebromte Säure als Oel zurückbleibt, das beim Erkalten erstarrt. Man extrahirt mit Sodalösung, filtrirt und fällt mit Schwefelsäure. Ausbeute 54 Thle. reine Säure.

Die m-Bromzimmtsäure bildet lange, gelbliche Nadeln (aus wässrigem Alkohol), die bei 178 bis 179° (176); 176 bis 177° (179) schmelzen und in Alkohol, Eisessig, heissem Benzol und Chloroform leicht, in Aether und heissem Schwefelkohlenstoff weniger löslich sind. Jodwasserstoff und Phosphor reduciren zur Hydrosäure, während Natriumamalgam gleichzeitig bromentziehend wirkt (179).

Phenylbromakrylsäure, $C_6H_5C_2HBr \cdot CO_2H$, wird in zwei isomeren Modifikationen, als α-Bromzimmtsäure und α-Bromisozimmtsäure (187), bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf αβ-Phenyldibrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H_2Br_2 \cdot CO_2H$, oder deren Aethylester gewonnen. Die Trennung beider Säuren geschieht entweder durch fractionirte Fällung ihrer Salzlösung mit Säure, wobei die α-Bromzimmtsäure zuerst ausfällt, oder durch kochendes Wasser, in welchem dieselbe weniger löslich ist (180, 181, 182), oder durch das Ammoniumsalz, welches von der α-Bromzimmtsäure in Wasser schwer löslich, von der α-Bromisozimmtsäure zerfliesslich ist.

Darstellung; Man giesst die heisse Lösung von 100 Grm. Phenylpropionsäure in 100 Grm. 95 proc. Alkohol in eine kalte Lösung von 2 Mol. Kalihydrat, gelöst in der dreifachen Menge 95 proc. Alkohols. Nach dem Erkalten filtrirt man, verdunstet die Lösung und kocht, um Bromstyrol zu entfernen, mit Wasser, worauf man fractionirt mit Salzsäure fällt (183).

Beide Bromzimmtsäuren gehen durch Natriumamalgam in dieselbe Hydrozimmtsäure, $C_9H_{10}O_2$, und mit alkoholischem Kali in dieselbe Phenylpropionsäure, $C_9H_6O_2$, über; liefern aber mit Brom zwei verschiedene Tribromhydrozimmtsäuren.

α-Bromzimmtsäure, Phenyl-α-Bromakrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot COOH$, entsteht auch beim Kochen von α- oder β-Phenyltribrompropionsäure, $C_6H_5 \cdot C_2HBr_3COOH$, mit Wasser (184).

Die Säure bildet lange, vierseitige Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 130 bis 131° und ist fast unzersetzt destillirbar; sie ist in Alkohol in jedem Verhältniss löslich, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Vitriolöl nimmt sie unzersetzt auf. Zinkstaub und Eisessig reduciren zu Zimmtsäure (185); Bromwasserstoff addirt sich in der Kälte zu αβ-Phenyldibrompropionsäure; beim Erhitzen damit auf 120° entstehen ω-Bromstyrol, β-Phenylbrommilchsäure u. a.

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_9H_6BrO_2$, bildet platte, in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_6BrO_2$, ist ein pulvriger Niederschlag, der aus heissem Wasser in Blättchen krystallisirt.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_6BrO_2)$; dünne, rhombische Blättchen; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methylester, $CH_3 \cdot C_9H_6BrO_2$; flüssig, Siedep. 158·5 bis 159·5° bei 14 Millim. Druck (186).

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_6BrO_2$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure sowie bei der Destillation des isomeren Esters an der Luft (186). — Er ist flüssig; siedet bei 293 bis 295·5° bezw unter 29·5 Millim. Druck bei 186·5 bis 188·5° und unter 10 Millim. Druck bei 159 bis 160·5°. Beim Lösen in Vitriolöl und darauf folgenden Zusatz von Wasser entsteht Benzoylacetessigester. Phenylhydrazin wirkt heftig ein unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd, Benzol und Cinnamylphenylazimid, $C_{15}H_{11}N_3O$, (189).

α-Bromzimmtsäurechlorid, C_9H_6BrOCl, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot COCl$, entsteht aus α-Bromzimmt- und Isozimmtsäure und Phosphorpentachlorid (186) als unter 12 Millim. Druck bei 151·4 bis 152·8° siedende Flüssigkeit, die von Wasser in α-Bromzimmtsäure umgewandelt wird.

α-Bromzimmtsäureamid, C_9H_8BrNO, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CONH_2$, aus dem Chlorid und Ammoniak, bildet perlmutterglänzende, sehr dünne Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 118·5 bis 119°, die in heissem Wasser schwer löslich sind (186).

α-Bromzimmtsäureanilid, $C_{15}H_{12}BrNO$, $C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 80° schmelzenden Nadeln.

Die isomere Bromzimmtsäure [α-Bromisozimmtsäure (187)] bildet grosse, sechsseitige, trimetrische, platte Krystalle (aus kochendem Wasser) vom Schmp. 120°; sie ist leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Destilliren, sowie beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht sie in α-Bromzimmtsäure vom Schmp. 130 bis 131° (s. o.) über; ebenso entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure α-Bromzimmsäureester. Durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zinkfeile entsteht Isozimmtsäure (cf. u.) (256); durch Zinkstaub und Eisessig wird Zimmtsäure erzeugt. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht Benzaldehyd (187), wodurch die Säure als α Brom-(iso-)zimmtsäure charakterisirt wird.

Concentrirte Bromwasserstoffsäure erzeugt bei 120° β-Phenylbrommilchsäure, ω-Bromstyrol, α-Bromstyrol, Styrolbromid u. a.

Brom erzeugt dieselbe Phenyltribrompropionsäure, wie aus der α-Bromzimmtsäure.

Löst man die Säure in kaltem Vitriolöl, so entstehen die Verbindungen $C_{19}H_{12}N_4$ in gelben Nadeln, die oberhalb 260° schmelzen, und $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ in perlmutterglänzenden Blättchen (186a).

Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge auf 140° entstehen Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und ein bromfreies Oel.

Salze. Kaliumsalz, $K \cdot C_9H_6BrO_2$, bildet feine, sehr zerfliessliche und auch in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_9C_6BrO_2$, ist ein käsiger, in kaltem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in freie Säure und basisches Salz zerfällt.

Das Bariumsalz bildet zerfliessliche Nadeln (Unterschied von der isomeren Säure).

Methylester, $C_{10}H_9BrO_2$, $C_9H_6BrO_2 \cdot CH_3$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl (186). Er stellt ein Oel dar, welches unter 11 Millim. Druck bei 145 bis 147° destillirt. Bei der Destillation an der Luft wandelt er sich in den isomeren Ester um.

Aethylester, $C_{11}H_{11}BrO_2$, $C_9H_6BrO_2 \cdot C_2H_5$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt. — Er ist ebenfalls flüssig und siedet unter 30 Milllm. Druck bei 173 bis 174°; 176·5 bis 177° (186).

Poly-β-Bromzimmtsäure, $(C_9H_7BrO_2)_2$, (?) entsteht beim Schütteln von Phenylpropiolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in monoklinen Prismen und Tafeln (aus Benzol); Blättchen (aus heissem Wasser). Schmp. 153·5° (183). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und warmem Benzol, schwerer in Wasser und heissem Ligroïn. Beim Kochen mit Sodalösung zersetzt sie sich in Kohlendioxyd, Phenylacetylen u. a.; mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 80° in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff, Acetophenon; Natriumamalgam erzeugt Hydrozimmstäure. Ein mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessig erzeugt eine isomere Verbindung cf. (188).

Dibromzimmtsäure, $C_9H_6Br_2O_2$, $C_6H_5 \cdot C_2Br_2 \cdot CO_2H$, entsteht in zwei isomeren Modifikationen von den Schmp. 100° und 139° bei der Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäure; nur die erstere derselben wird durch Vitriolöl in ein Indonaphtenderivat umgewandelt (190, 191).

Jodzimmtsäuren, $C_6H_4J \cdot CH:CHCOOH$.

o-Jodzimmtsäure, o-$C_6H_4J \cdot CH:CHCOOH$, wird durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf o-Diazozimmtsäurenitrat in Krystallen vom Schmp. 212 bis 214° erhalten (164).

m-Jodzimmtsäure, m-$C_6H_4 \cdot J \cdot CH:CH \cdot COOH$, schmilzt unter Zersetzung bei 181 bis 182°, ist wenig löslich in Wasser, leichter in Benzol und Ligroïn und besonders leicht in heissem Alkohol.

p-Jodzimmtsäure, p-$C_6H_4J \cdot CH:CH \cdot COOH$, ist eine gelbliche, undeutlich krystallinische Masse, die sich ohne zu schmelzen gegen 255° zersetzt (164).

α-β-Dijodzimmtsäure, $C_9H_6O_2J_2$, $C_6H_5 \cdot CJ:CJ \cdot COOH$ (192, 193), entsteht durch Anlagerung von Jod in Schwefelkohlenstofflösung an Phenylpropiolsäure unter Verwendung von Eisenjodür als Halogenüberträger. — Die Säure bildet tafelförmige, messbare Krystalle, welche dem monosymmetrischen Systeme angehören (193), bei 171° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind; aus dieser Lösung wird die Säure auf Zusatz von Wasser gefällt.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Zink wird Jod abgeschieden, und es restirt schliesslich ein Gemisch von Zimmtsäure und Phenylpropiolsäure (194).

Natriumamalgam führt die Dijodzimmtsäure in Hydrozimmtsäure über.

Kocht man das Silbersalz mit Wasser oder lässt man es auch nur längere Zeit stehen, so scheidet sich Jodsilber ab, und es entsteht Phenyljodacetylen, $C_6H_5 - C \equiv CJ$ (193).

Salze. Charakteristisch für die Säure ist das in schwach sodahaltiger Lösung schwer lösliche

Natriumsalz, $C_9H_5J_2O_2Na + 3H_2O$, welches in durchsichtigen Nädelchen krystallisirt. Das Krystallwasser entweicht bei 60° langsam, wobei sich die Substanz unter spurenweiser Zersetzung gelblich färbt (193).

Das Calciumsalz, $Ca(C_9H_5J_2O_2)_2$, krystallisirt beim Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und wenig Wasser aus dem Filtrat in glänzenden Blättchen (193).

Barium-, Magnesinm-, Zinksalze sind löslich.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag; ebenso das Bleisalz.

Dijodzimmtsäuremethylester, $C_{10}H_8J_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CJ:CJ \cdot COOCH_3$, wird, wie die Säure, aus Phenylpropiolsäuremethylester gewonnen (192). — Er wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 77° erhalten und ist in Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

o-Fluorzimmtsäure, $C_9H_7FlO_2$, $C_6H_4FlCH:CHCOOH$, entsteht aus o-Diazozimmtsäuresulfat und Fluorwasserstoffsäure (195). — Sie bildet lange,

glänzende Nadeln, ist sehr flüchtig, leicht in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser löslich.

Nitrozimmtsäuren, $C_9H_7NO_4$.

o-Nitrozimmtsäure, o-$C_6H_4(NO_2)$·CH:CH·COOH, ensteht neben der p-Säure beim Nitriren von Zimmtsäure (196); sowie mittelst der PERKIN'schen Reaction aus o-Nitrobenzaldehyd (197).

Trennung der isomeren Säuren. Die Lösung der Zimmtsäure in Salpetersäure wird in Schnee gegossen, und der Niederschlag so lange mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand den Schmelzpunkt der p-Säure (265°) zeigt. Die alkoholischen Lösungen, welche Gemenge beider Säuren enthalten, werden vereinigt und durch Einleiten von Chlorwasserstoff esterificirt, wobei der Ester der p-Säure fast vollständig ausfällt, während o-Nitrozimmtsäureäthylester in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die Zerlegung geschieht entweder durch Kochen mit concentrirter Sodalösung (198) oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig, Vitriolöl und Wasser (199, 200).

Die o-Nitrozimmtsäure schmilzt bei 237° (201); 240° (202) und ist teilweise unzersetzt sublimirbar. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Sie addirt schwierig Brom; färbt sich mit Vitriolöl beim Stehen, wie beim Erwärmen blau (charakteristisch!). Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiren zu o-Nitrobenzoësäure.

Salze. Das Bariumsalz, $Ba(C_9H_6NO_4)_2 + 4H_2O$, bildet hellgelbe, mikroskopische Nadeln.

Das Calciumsalz, $Ca(C_9H_6NO_4)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben Nadeln, die in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

o-Nitrozimmtsäuremethylester, $C_{10}H_9NO_4$, o-$C_6H_4(NO_2)$CH:CH·$COOCH_3$, bildet kleine, in siedendem Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 72 bis 73°.

Der Aethylester, $C_{11}H_{11}NO_4$, $C_6H_4(NO_2)$CH:CH·$COOC_2H_5$, krystallisirt in langen, dünnen Nadeln oder rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 44°; 42°. Er ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Nimmt, im Gegensatz zu der Säure, leicht Brom auf. Wässriges Schwefelammonium erzeugt Carbostyryl, C_9H_7NO, alkoholisches Schwefelammonium Carbostyryl und Oxycarbostyryl, $C_9H_7NO_2$ (203); Zinkstaub und Salzsäure reduciren in der Kälte zu Hydrocarbostyryl; während in heisser alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure o-Amidozimmtsäureester gebildet wird.

o-Nitrozimmtsäurechlorid, $C_9H_6NO_3Cl$, o-$C_6H_4(NO_2)$·CH:CH·COCl, erhält man durch Eintragen eines Gemenges von o-Nitrozimmtsäure und Phosphorpentachlorid in erwärmtes Phosphoroxychlorid und Destillation des Produktes bei 100° im Vacuum. — Krystallinisch. Schmp. 64·5°. Leicht löslich in Aether und Benzol (204).

m-Nitrozimmtsäure, m-$C_6H_4(NO_2)$·CH:CH·COOH, entsteht beim Kochen eines Gemisches von 10 Thln. m-Nitrobenzaldehyd, 14 Thln. Acetanhydrid und 6 Thln. Natriumacetat (201, 205). — Sie bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 196 bis 197°. Durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure entsteht m-Amidozimmtsäure (206); durch Oxydation wird m-Nitrobenzoësäure; durch Salpeterschwefelsäure α-m-Dinitrozimmtsäure gebildet, welche aber schon unter 0° in Kohlendioxyd und Dinitrostyrol zerfällt.

Salze. Natriumsalz; elektrisches Leitvermögen (207).

Silbersalz, $Ag·C_9H_6NO_4$.

Aethylester, $C_2H_5·C_9H_6NO_4$, bildet lange Spiesse vom Schmp. 78 bis 79°.

p-Nitrozimmtsäure, p-$C_6H_4(NO_2)CH:CH\cdot COOH$, entsteht beim Nitriren von Zimmtsäure neben o-Nitrozimmtsäure (s. o.). — Sie bildet Prismen, die bei 285 bis 286° schmelzen, sehr schwer in kochendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Aether löslich sind; von Ligroïn und Schwefelkohlenstoff wird sie nicht aufgenommen. Durch Chromsäuregemisch geht sie in p-Nitrobenzoësäure, durch Salpeterschwefelsäure in p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH:C(NO_2)\cdot COOH$, über. Brom wirkt nur schwierig auf die Säure ein.

Salze. Natriumsalz, $Na\cdot C_9H_6NO_4$ (207).

Kaliumsalz, $K\cdot C_9H_6NO_4$.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_6NO_4)_2 + 3H_2O$, bildet gelbliche Nadeln.

Strontiumsalz, $Sr(C_9H_6NO_4)_2 + 5H_2O$.

Calciumsalz, $Ca(C_9H_6NO_4)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in flachen, kurzen Nadeln, die, einmal getrocknet, in siedendem Wasser schwer löslich sind.

Magnesiumsalz, $Mg(C_9H_6NO_4)_2 + 6H_2O$.

Silbersalz, $Ag\cdot C_9H_6NO_4$.

Quecksilbersalz, $Hg(C_9H_6NO_4)_2$.

Quecksilberdoppelsalz, $2[Hg(C_9H_6NO_4)_2] + HgCl_2 + 3H_2O$.

Methylester, $CH_3\cdot C_9H_6NO_4$, bildet Nadeln, die bei 161° schmelzen und zwischen 281 bis 286° destilliren.

Aethylester, $C_2H_5\cdot C_9H_6NO_4$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln vom Schmp. 138·5°, die in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zerfällt er in Kohlendioxyd, Alkohol, Amidostyrol und Amidozimmtsäure (208).

p-Nitrozimmtsäureanhydrid, $C_{18}H_{12}N_2O_7$, $[C_9H_6(NO_2)O]_2O$, ist in Aether wenig löslich (209).

p-Nitrozimmtsäureamid, $C_9H_8N_2O_3$, $C_6H_4\cdot NO_2\cdot CH:CH\cdot CONH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid dargestellt: es bildet kurze Nadeln, die zwischen 155 bis 160° schmelzen und bei 260° unter Zersetzung destilliren. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether.

Dinitrozimmtsäuren, $C_9H_6N_2O_6$.

α-m-Dinitrozimmtsäure, m-Nitrophenyl-α-Nitroacrylsäure, $C_6H_4(NO_2)CH:C(NO_2)COOH$, entsteht beim Eintragen von m-Nitrozimmtsäure in Salpeterschwefelsäure bei sehr niedriger Temperatur. Sie ist sehr unbeständig, indem sie schon unter 0° in Kohlendioxyd und Dinitrostyrol zerfällt. Ihr

Aethylester, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH\cdot C(NO_2)COOC_2H_5$, wird durch Eintragen von m-Nitrozimmtsäureäthylester in ein Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei — 20° dargestellt (210). — Er bildet kurze, glasglänzende, trikline Tafeln (aus Benzol und Ligroïn), ist unlöslich in Wasser und in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether etc. Er verbindet sich beim Kochen mit Alkoholen, z. B. mit Aethylalkohol zu $C_6H_4(NO_2)CH(OC_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot COOC_2H_5$; mit Zinn und Salzsäure entsteht ein unbeständiges Reductionsprodukt. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt unter Bildung von Kohlendioxyd, Alkohol, Nitromethan und m-Nitrobenzaldehyd; ebenso zerlegt ihn kochende Salzsäure, wobei Hydroxylamin entsteht.

α-p-Dinitrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-Nitroacrylsäure, p-$C_6H_4(NO_2)CH:C(NO_2)COOH$, erhält man durch Eintragen einer Lösung von p-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl in 7 Thln. Salpeterschwefelsäure, wobei die Temperatur — 10° nie übersteigen darf (211).

Sie bildet glänzende Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind; die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 0° unter Bildung von Kohlendioxyd und Nitrophenylnitroäthylen, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH:CH(NO_2)$. Zinn und Salzsäure reduciren zu p-Amidophenyl-α-Amidoacrylsäure und geringen Mengen p-Amidobenzylcyanid, bei länger andauernder Reduction wird p-Amidophenylamin, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)COOH$ gebildet

α-p-Dinitrozimmtsäuremethylester, $C_{10}H_8N_2O_6$, $C_6H_4(NO_2)CH:C(NO_2)\cdot COOCH_3$, aus p-Nitrozimmtsäuremethylester und Salpeterschwefelsäure, bildet Krystalle vom Schmp. 127°. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniak, so fällt ein grünliches Ammoniaksalz, $C_{10}H_8N_2O_6 + NH_4(OH)$ (?), aus, welches mit Metalllösungen amorphe, unlösliche, sehr unbeständige Niederschläge erzeugt.

α-p-Dinitrozimmtsäureäthylester, $C_{11}H_{10}N_2O_6$, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH\cdot C(NO_2)\cdot COOC_2H_5$, wird durch Eintragen von p-Nitrozimmtsäureäthylester in Salpeter-Schwefelsäure gewonnen (212).

Darstellung (212). 1. p-Nitrozimmtsäureester wird portionenweise in ein Gemenge von 4 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 20 bis 30° steigen darf. Dann fällt man mit Eis, wäscht den Niederschlag mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung, löst ihn in Benzol und fällt mit Ligroïn.

2. 100 Grm. p-Nitrozimmtsäureester werden in ein Gemisch aus 100 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·86 und 200 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52 unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 35° eingetragen und wie oben weiter verarbeitet (213).

Der Dinitrozimmtsäureäthylester krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in bei 109 bis 110° schmelzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich sind in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig; von Aether wird er schwieriger, von Ligroïn fast gar nicht aufgenommen.

Beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall ein in Kohlendioxyd, Alkohol, Nitromethan und p-Nitrobenzaldehyd; ebenso spaltet kochende Salzsäure leicht in Kohlendioxyd, Alkohol, p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Erhitzt man den Ester mit concentrirter Schwefelsäure auf 110°, so werden Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und p-Nitrobenzaldoxim gebildet.

Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung entstehen p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoësäure, Natriumnitrit und ein krystallinisches Condensationsprodukt, $C_{14}H_{10}N_2O_3$ (?), vom Schmp. 188°.

Der Ester verbindet sich, beim Umkrystallisiren, mit Alkohol zu p-Nitrophenyl-α-Nitro-β-Aethoxylpropionsäureester, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH\cdot(OC_2H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot COOC_2H_5$.

Er verbindet sich nicht mit Brom wohl aber mit einem Molekül Bromwasserstoff zu einem krystallinischen, aber sehr unbeständigen Produkt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht glatt p-Nitrobenzoësäure; mit Kaliumbichromat und Eisessig oder mit Salpeterschwefelsäure p-Nitrobenzaldehyd.

Zinn und Salzsäure reduciren zu p-Amidophenyl-α-Amidopropionsäure.

o-Nitro-α-Chlorzimmtsäure, o-Nitrophenyl-α-chloracrylsäure, $C_9H_6ClNO_4$, o-$NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot COOH$, wird durch Oxydation von o-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd mit der berechneten Menge Chromsäure und Eisessig dargestellt.

Sie krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, bei 201 bis 202° schmelzenden Nädelchen, welche sich in Alkohol leicht lösen (214).

m-Nitro-α-Chlorzimmtsäure, m-Nitrophenyl-α-chloracrylsäure, $C_9H_6ClNO_4$, m-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot COOH$, wird aus m-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd, Chromsäure und Eisessig gewonnen (214); sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nädelchen, welche bei 205 bis 207° schmelzen.

p-Nitro-α-Chlorzimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-chloracrylsäure, $C_9H_6ClNO_4$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot COOH$, entsteht durch Erhitzen von p-Nitrophenylchlormilchsäure mit Salzsäure (215), sowie durch Oxydation von p-Nitro-α-chlorzimmtaldehyd in Eisessig mit Chromsäure (214); sie bildet feine, verfilzte Nädelchen (214); Prismen (215), die bei 219 bis 220°, 224° schmelzen, und in Alkohol leicht, in kaltem Wasser nicht löslich sind.

o-Nitro-Bromzimmtsäure, o-Nitrophenyl-α-Bromacrylsäure, $C_9H_6BrNO_4$, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH \cdot CBr \cdot COOH$ (214), aus dem o-Nitrobromzimmtaldehyd und Chromsäure, bildet feine, weisse, bei 211 bis 212° unter Zersetzung schmelzende Nadeln; schwer löslich in heissem Wasser.

m-Nitro-α-Bromzimmtsäure, m-Nitrophenyl-α-Bromacrylsäure, $C_9H_6BrNO_4$, m-$NO_2C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot COOH$, wird aus dem zugehörigen Aldehyd (s. o.) durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure und Eisessiglösung dargestellt; sie bildet kleine, verfilzte Nädelchen (aus heissem Wasser), die bei 211 bis 213° schmelzen (214).

p-Nitro-α-Bromzimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-Bromacrylsäure $C_9H_6BrNO_4$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CBr \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds (214); sowie, als Aethylester, neben einer isomeren Säure beim Behandeln von p-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester mit 2 Mol. alkoholischem Kali (216). Sie bildet feine, bei 205 bis 206° schmelzende Nadeln (aus heissem Wasser), die in kaltem Wasser und heissem Schwefelkohlenstoff schwer, in kaltem Schwefelkohlenstoff fast gar nicht, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform leicht löslich sind.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_5Br \cdot NO_4)_2$, ist eine gelbe, krystallinische Masse. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Bariumbromid und Nitrophenylacetylen.

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_5Br \cdot NO_4$, bildet sehr feine, gelbliche Nadeln vom Schmp. 93. und ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Alkohol.

Die isomere Säure, $C_9H_6BrNO_4$, $C_6H_4(NO_2)C_2HBr \cdot COOH$, schmilzt bei 146°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in heissem Schwefelkohlenstoff; heisses Wasser nimmt sie viel leichter auf, als die vorige Säure (216).

Bariumsalz, $Ba(C_9H_5BrNO_4)_2$, ist krystallinisch; es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Brombarium und Nitrophenylacetylen.

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_5BrNO_4$, bildet stark glänzende, gelbe, dünne, rhombische Prismen vom Schmp. 63°, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

p-Nitro-α-β-Dibromzimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-β-dibromacrylsäure, $C_9H_5Br_2NO_4$, p-$NO_2 \cdot C_6H_4CBr \cdot CBrCOOH$, entsteht als Aethylester bei der Einwirkung von Brom auf p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester (217).

Der Aethylester, $C_2H_5C_9H_4 \cdot Br_2NO_4$, bildet Krystalle vom Schmp. 85 bis 86°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Amidozimmtsäuren, $C_9H_9NO_2$, o-Amidozimmtsäure, o-$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CHCOOH$, entsteht durch Reduction von o-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (218).

Darstellung. Man giesst eine heisse, ammoniakalische Lösung von 1 Thl. o-Nitrozimmtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, siedend heisse Lösung von 9 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol, lässt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade stehen und filtrirt, concentrirt das Filtrat und fällt mit Salzsäure.

Die o-Amidozimmtsäure bildet gelbe Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 158 bis 159° schmelzeu; sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether; die Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Liefert mit Salpeterschwefelsäure zwei isomere Amidonitrosäuren. Sie hat saure und basische Eigenschaften.

Salze. Chlorhydrat, $C_9H_9NO_2 \cdot HCl$, bildet warzenförmig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_8NO_2)_2$, stellt in heissem Wasser ziemlich schwer lösliche, sehr lockere, sternförmig vereinigte Prismen dar.

o-Amidozimmtsäureäthylester, $C_{11}H_{13}NO_2$, $C_9H_8NO_2 \cdot C_2H_5$, wird durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureäthylester durch Zinn und Salzsäure gewonnen.

Darstellung. o-Nitrozimmtsäureäthylester wird in heisser, alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und das Filtrat durch Natriumacetat gefällt.

Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 77 bis 78° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind; er ist leicht in Alkohol, Aether und den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz löslich. Alkoholisches Kali verseift ihn leicht; Salzsäure erzeugt bei 120° glatt Carbostyryl; salpetrige Säure β-Nitrocarbostyryl und α-Nitro-o-Amidozimmtsäureäthylester. Verbindet sich mit Acetanhydrid.

o-Aethylamidozimmtsäure, $C_{11}H_{13}NO_2$, $NH(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird, neben Diäthylamidozimmmtsäure, durch Kochen eines Gemisches von o-Amidozimmtsäure und Jodäthyl mit alkoholischer Kalilauge dargestellt (218).

Darstellung. 60 Grm. o-Amidozimmtsäure, 60 Grm. Aethyljodid, 96 Cbcm. einer 20 proc. Kalilauge und 240 Grm. Alkohol werden 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; das so entstandene Rohprodukt wird so lange mit mässig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt; dann wird mit Salzsäure schwach angesäuert und concentrirte Natriumacetatlösung zugefügt. Der nach einigen Stunden entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und ihm durch heissen Schwefelkohlenstoff die äthylirten Amidozimmtsäuren entzogen, die dann durch die Nitrosoverbindung getrennt werden.

Die Aethylamidozimmtsäure krystallisirt in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 125°, ist sehr schwer in Wasser und mit grüner Fluorescenz leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Nitrosoäthylamidozimmtsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_3$, $N(NO)(C_2H_5)C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylamidozimmtsäure.

Darstellung. 20 Grm. o-Aethylamidozimmtsäure in 250 Cbcm. Wasser gelöst werden mit 17·5 Grm. Schwefelsäure versetzt und dazu tropfenweise bei 0° eine 4 proc. Natriumnitritlösnng in berechneter Menge zugefügt. Der entstandene Niederschlag wird aus Alkohol oder Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt.

Die Nitrosoäthylamidozimmtsäure bildet schwach gelbe, glänzende Blättchen, die bei 150° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in ätzenden und kohlensauren Alkalien, unlöslich in Ligroïn und erwärmten Säuren, durch welche sie beim Kochen zersetzt wird.

Zinnchlorür erzeugt Aethylamidozimmtsäure, Natriumamalgam Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure; Zinkstaub und Essigsäure Aethylhydrazinzimmtsäure, die

sich aber, schon an der Luft zu Aethylchinazolcarbonsäure, $C_{10}H_{11}N_2 \cdot COOH$ (219), oxydirt.

Diäthylamidozimmtsäure, $C_{13}H_{17}NO_2$, $N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird neben der Aethylamidozimmtsäure gewonnen und bleibt nach dem Ausfällen der Nitrosoverbindung derselben in der Lösung, aus welcher sie durch Neutralisiren mit Soda erhalten wird. — Sie krystallisirt in grossen, schwach citronengelben Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 124°, ist sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkalien, Säuren und in Alkohol mit blaugrüner Fluorescenz.

o-Uramidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH\ COOH$, wird durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaure o-Amidozimmtsäure erhalten. — Sie bildet geschmacklose, mikroskopische Nadeln, löst sich in Wasser mit saurer Reaction und wird von Ammoniak, wie von heisser Salpetersäure aufgenommen; beim Erhitzen verbreitet sie Indolgeruch (220).

o-Rhodanamidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, $CNSH \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht, wenn man zu einer möglichst concentrirten Lösung des salzsauren Salzes der o-Amidozimmtsäure die Lösung der äquimolekularen Menge von Rhodankalium zufügt. — Sie bildet scharf ausgeprägte, prismatische Krystalle, die bei 152° unter Gasentwicklung schmelzen; sie besitzt einen stark sauren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser und verbreitet beim Erhitzen Indolgeruch. Eisenchlorid färbt ihre Lösung blutroth. Bei längerem Erhitzen auf 110 bis 120° geht sie über in

o-Thiouramidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4CH:CH \cdot COOH$, welche weisse Krystalle darstellt, die beim Erhitzen allmählich zusammensintern und bei 236 bis 239° schmelzen; sie besitzt bittern Geschmack und reagirt gegen Lackmus sauer. Heisser Eisessig und Ammoniak lösen leicht; ammoniakalische Silberlösung entzieht der Verbindung den Schwefel (220).

o-Allylthiouramidozimmtsäure, $C_{13}H_{14}N_2O_2S$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird bei ½ stündigem Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit überschüssigem Allylsenföl auf 100° gewonnen. — Sie bildet weisse Nadeln (aus Essigsäure), welche unter Zersetzung zwischen 204 bis 208° schmelzen, ist geschmacklos, in Alkalien leicht, in Alkohol etwas löslich und giebt an Silberoxyd den Schwefel ab (220).

o-Phenylthiouramidozimmtsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_2S$, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, durch mehrstündiges Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Phenylsenföl auf dem Wasserbade erhalten, bildet weisse, geschmacklose Krystalle (aus Eisessig), die unter Gasentwicklung zwischen 235 und 237° schmelzen. Sie ist in Alkalien und Säuren löslich, wird von Alkohol wenig aufgenommen. Durch alkalische Blei- und Silberlösung wird sie entschwefelt, mit Platinchlorid verbindet sie sich unter Bildung eines in heissem Wasser und in Alkohol löslichen Doppelsalzes (220).

o-Carbostyryldithiocarbaminsäure, $C_{10}H_9NO_2S_2$, $HS \cdot CS \cdot NH\ C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird durch zweistündiges Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf 100° dargestellt. — Sie bildet weisse, mikroskopische Prismen vom Schmp. 185 bis 187°, ist in Wasser mit saurer Reaction löslich, wird auch von Ammoniak aufgenommen und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Durch Bleioxyd in alkalischer Lösung wird sie entschwefelt (220).

m-Amidozimmtsäure, m-$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird durch Reduction von m-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Baryt oder mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen (221, 222).

Darstellung. Man giesst die ammoniakalische Lösung von 1 Thl. m-Nitrozimmtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, heisse Lösung von 9 Thln. Eisenvitriol, übersättigt nach Beendigung der Reaction mit Salzsäure und erhitzt bis zu erfolgter Lösung. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat der Säure aus, welches mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Natriumacetat zerlegt wird.

Die m-Amidozimmtsäure bildet lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 180 bis 181°, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie verbindet sich mit Säuren und Basen.

Salze. Chlorhydrat, $C_9H_9NO_2 \cdot HCl$ (bei 100°), bildet glänzende Blättchen.

Nitrat, $C_9H_9NO_2 \cdot HNO_3$, krystallisirt in Nadeln.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$, stellt in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen dar.

Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

m-Rhodanamidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, $CNSH \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird durch Zusammenbringen von wässriger Rhodanwasserstoffsäure mit m-Amidozimmtsäure gewonnen (220). — Weisse Krystalle vom Schmp. 148 bis 149°; löslich in Wasser, Alkohol, Ammoniak und heissem Eisessig. Schmeckt sauer und löst sich mit saurer Reaction. Giebt mit Eisenchlorid Rhodanreaction. Die Dämpfe reizen zum Husten.

p-Amidozimmtsäure, p-$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird durch Reduction von p-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (221, 218) oder von p-Nitrozimmtsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (223) dargestellt.

Darstellung. 1. Man giesst eine heisse Lösung von 30 Grm. p-Nitrozimmtsäure in 200 Grm. verdünntem Ammoniak in eine heisse Lösung, welche 270 Grm. krystallisirten Eisenvitriol, 750 Grm. Wasser und etwa 200 Grm. Ammoniak, — einen Ueberschuss — enthält. Nachdem man 10 Minuten auf 100° erwärmt hat, übersättigt man die filtrirte Lösung mit Essigsäure.

2. Man löst 25 Grm. p-Nitrozimmtsäureäthylester in möglichst wenig heissem Alkohol und fügt dieser Lösung 120 Grm. Zinn und 100 Grm. 38 proc. Salzsäure hinzu. Nach beendeter Reaction verdünnt man mit $\frac{3}{4}$ Liter Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und dampft zur Krystallisation ein.

Die p-Amidozimmtsäure krystallisirt in feinen, hellgelben Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 175 bis 176° schmelzen, sie ist leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem; Alkohol und Aether nehmen sie leicht auf; sie ist sehr unbeständig; schon beim Umkrystallisiren verharzt sie. Salpeterschwefelsäure erzeugt Dinitroamidostyrol; salpetrige Säure liefert p-Cumarsäure; Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie Natriumamalgam reduciren zu p-Amidohydrozimmtsäure (224).

Salze. Chlorhydrat, $C_9H_6NO_2HCl$ (bei 100°), bildet in Wasser äusserst leicht lösliche Nadeln.

Das Bariumsalz ist amorph und in Wasser leicht löslich.

Acetyl-p-Amidozimmtsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$, $NH(C_2H_3O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Amidozimmtsäure gewonnen, bildet lange Nadeln und Blättchen vom Schmp. 259 bis 260°. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Rauchende Salpetersäure erzeugt erst ein Nitroderivat und darauf Dinitroacetamidostyrol (225).

p-Rhodanamidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, $HCNS \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen äqui-

molekularer Mengen von Rhodankalium und dem Chlorhydrat der p-Amidozimmtsäure in mikroskopischen, hell gelbbraun gefärbten Nädelchen aus, die bei 272° nicht noch schmelzen und in Wasser, Alkohol, Anilin löslich sind. Dampft man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein und hält den Rückstand noch einige Zeit auf 100°, so erhält man die

p-Thiouramidozimmtsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_2S$, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot COOH$, in schwach gelb gefärbten, in heissem Wasser unlöslichen Krystallen; derselben wird durch Silber- und Bleioxyd in alkalischer Lösung der Schwefel mit Leichtigkeit entzogen (220).

α-Amidozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH{:}C(NH_2)COOH$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylamidozimmtsäure oder von Benzoyldiamidohydrozimmtsäure-Anhydrid mit 20proc. Salzsäure auf 120° (226).

Sie bildet glänzende Blättchen, die sich zwischen 240 bis 250° zersetzen und bei raschem Erhitzen Phenylvinylamin liefern. Reductionsmittel erzeugen Phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Verbindet sich mit Säuren und Metallen.

Salze. Chlorhydrat, $(C_9H_9NO_2)_2 \cdot HCl$, bildet in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche, platte Nadeln.

Kupfersalz, $(C_9H_8NO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet kleine Prismen.

α-Benzoylamidozimmtsäure, $(C_{16}H_{13}NO_2$, $C_6H_5 \cdot CH{:}C(NH \cdot C_7H_5O) \cdot COOH$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoyldiamidohydrozimmtsäure in essigsaurer Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Salzsäure; sowie von Benzoylimidozimmtsäure (s. u.) mit concentrirtem Ammoniak (226). — Sie bildet Nadeln oder Prismen (aus verdünnter Essigsäure), schmilzt bei 131°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wird auch von heissem Wasser aufgenommen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° zerfällt sie in Ammoniak, Ameisensäure, α-Amidozimmtsäure und Phenylessigsäure.

m-p-Diamidozimmtsäure, $C_9H_{10}N_2O_2$, $(\overset{3,4}{N}H_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH{:}CH\overset{1}{C}OOH$, wird beim Eintragen von m-Nitro-p-Amidozimmtsäure in eine heisse Lösung von Zinnoxydulkali in braungelben Nadeln gewonnen, die unter starker Gasentwicklung zwischen 167 bis 168° schmelzen. Sie löst sich in heissem Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Bildet ein schwer lösliches Chlorhydrat (225).

Nitroamidozimmtsäure, $C_9H_8N_2O_4$, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)C_2H_2 \cdot COOH$, entsteht in zwei isomeren Formen beim Eintragen der Lösung von 3 Thln. Salpeter in 10 Thln. Schwefelsäure in eine Lösung von 1 Thl. o-Amidozimmtsäure in 5 Thln. Schwefelsäure bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur. Die β-Säure fällt auf Zusatz von Eis aus und wird abfiltrirt, die α-Säure erhält man beim Neutralisiren des Filtrats mit Natron als Niederschlag (210).

Die α-Nitro-o-Amidozimmtsäure, $o\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(NO_2) \cdot COOH$, krystallisirt in hellbraunrothen Nädelchen vom Schmp. 240°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, nicht in Benzol, Aether und Ligroïn. Warme, verdünnte Mineralsäuren nehmen sie leicht auf, aus diesen Lösungen wird sie durch Natriumacetat gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° entsteht Nitrocarbostyryl. Ihr

Aethylester, $C_{11}H_{12}N_2O_4$, $o\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(NO_2)COOC_2H_5$, entsteht beim Eintragen einer schwefelsauren Lösung von o-Amidozimmtsäureäthylester in eine Lösung von 3 Thln. Salpeter in 10 Thln. Schwefelsäure bei höchstens

10°. — Er krystallisirt in dunkelrothbraunen Nadeln, die bei 158 bis 160° schmelzen. Verdünntes, alkoholisches Natron liefert α-Nitro-o-Amidozimmtsäure.

β-Nitro-o-Amidozimmtsäure, $o\text{-}NH_2\cdot C_6H_4\cdot C(NO_2):CH\cdot COOH$, schmilzt bei 254°, ist fast unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht β-Nitrocarbostyryl.

m-Nitro-p-Amidozimmtsäure, $(NO_2)(NH_2)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot COOH$, wird aus dem Acetylderivat (s. u.) (225) durch Natronlauge in rothen Nadeln vom Schmp. 224·5° gewonnen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Mit Aethylnitrit entsteht m-Nitrozimmtsäure; alkalische Zinnoxydullösung erzeugt Diamidozimmtsäure (s. o.).

Das Acetylderivat, $NH\cdot(C_2H_3O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot COOH$, wird beim Eintragen von p-Acetamidozimmsäure in rauchende Salpetersäure bei —12 bis —14° in gelben Krystallen erhalten, die zwischen 261 bis 266° schmelzen (229).

Imidozimmtsäure, $C_9H_9NO_2$.

Benzoylimidozimmtsäure, $C_{16}H_{13}NO_3$, $C_6H_5\cdot\overset{N\cdot C_7H_5O}{\overline{CH\cdot CH}}\cdot COOH$, wird aus dem Anhydrid (s. u.) durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 100° dargestellt. — Glänzende, monokline Nadeln (aus Alkohol), die unter Zersetzung bei 225° schmelzen. Kaum löslich in Wasser, wird von Alkohol und Aether aufgenommen. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Ammoniak, Benzoësäure und Phenylglycidsäure. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu Benzoyldiamidohydroimidozimmtsäure.

Benzoylimidozimmtsäureanhydrid, $C_{32}H_{24}N_2O_5$, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Hippursäure und Benzaldehyd mit überschüssigem Acetanhydrid (227). Das Produkt wird mit Wasser gefällt, und das ausgefallene Anhydrid aus Weingeist umkrystallisirt. — Es bildet gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 164 bis 165° schmelzen, nicht löslich sind in Wasser, wenig in Aether, leichter in heissem Alkohol.

Nitrooxyzimmtsäuren, $C_9H_7NO_5$ (238).

o-Nitro-m-Oxyzimmtsäuren, $(\overset{3}{O}H)(N\overset{6}{O}_2)C_6H_3\cdot C_2H_2\cdot C\overset{1}{O}OH$, wird neben den beiden folgenden Säuren durch Nitriren von m-Amidozimmtsäure und darauf folgende Diazotirung bezw. Hydroxylirung gewonnen.

Darstellung. Je 30 Grm. m-Amidozimmtsäure werden in der 5fachen Menge englischer Schwefelsäure gelöst und langsam unter Wasserkühlung die berechnete Menge Salpeter eingetragen; die Lösung wird dann in Wasser gegossen und mit überschüssigem Natriumnitrlt versetzt, worauf nach längerem Stehen die Diazoverbindung in gelben Blättchen krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser wird dieselbe in die Oxyverbindung übergeführt.

Die o-Nitro-m-Oxyzimmtsäure ist in heissem Wasser äusserst schwer löslich; die neben ihr entstandene o-Nitrocumarsäure und sym. m-Nitrooxyzimmtsäure werden aus dem Filtrate mittelst der Zinksalze getrennt.

Die o-Nitro-m-Oxyzimmtsäure bildet gelbe Flocken vom Schmp. 216°; sie ist in heissem Wasser, Aether und Essigsäure äusserst schwer, in Alkohol sehr leicht löslich; aus heissem Alkohol und heisser Essigsäure krystallisirt sie in mikroskopischen, warzenförmig gruppirten Nadeln. Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiren zu o-Nitro-m-Oxybenzoësäure.

o-Nitrocumarsäure, $(\overset{3}{O}H)(\overset{2}{N}O_2)C_6H_3\cdot C_2H_2\cdot C\overset{1}{O}OH$, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 218°. Sie ist in heissem Wasser, Aether und verdünntem

Alkohol leicht, in kaltem Wasser und Benzol schwer, in Chloroform und Petroläther nicht löslich. Sie schmeckt intensiv süss und wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu o-Nitrooxybenzoësäure, $C_6H_4{<}^{NO_2\,(2)}_{-OH\,(3)}_{COOH\,(1)}$, oxydirt.

Das Zinksalz ist in Alkohol leicht löslich und bildet sehr feine, blassgelbe Nadeln (228).

symm. m-Nitrooxyzimmtsäure, $(\overset{3}{O}H)(\overset{5}{N}O_2)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot\overset{1}{C}OOH$, bildet perlmutterglänzende Krystalle, die sich vor dem Schmelzen zersetzen. In heissem Wasser und Alkohol, sowie in Aether ist sie ziemlich leicht löslich. Sie schmeckt nicht süss. Durch Chromsäuremischung entsteht m-Nitro-m-oxybenzoësäure (228).

p-Nitro-m-oxyzimmtsäure, $(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{N}O_2)C_6H_3\cdot CH:CH\overset{1}{C}OOH$, wird durch Nitriren von m-Oxyzimmtsäure gewonnen (228).

Darstellung. Salzsaure m-Amidozimmtsäure wird in Wasser suspendirt und mit überschüssigem Natriumnitrit diazotirt und darauf aufgekocht. Man filtrirt und lässt erkalten, wobei nach längerem Stehen die m-Oxyzimmtsäure als braune Masse auskrystallisirt; der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen. Von der so erhaltenen Oxysäure werden je 50 Grm. in heissem Eisessig gelöst, abgekühlt und langsam mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 versetzt. Nach längerem Stehen krystallisirt die Säure aus.

Die Säure bildet goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 248°. Sie ist in kaltem und heissem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in den heissen Flüssigkeiten. Benzol, Chloroform und Petroläther nehmen keine wesentlichen Mengen Säure auf. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, sowie Salpetersäure oxydiren zu p-Nitro-m-oxybenzoësäure.

Diazozimmtsäure, $C_9H_7N_2O_3$.

o-Diazozimmtsäure, $(OH)N:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CHCOOH$, entsteht durch Diazotiren von o-Amidozimmtsäure.

Darstellung des Chlorids. 10 Thle. o-Amidozimmtsäure werden in 9 Thln. Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 und 70 Thln. Wasser in der Wärme gelöst, und das abgekühlte Gemisch mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Das Chlorid scheidet sich aus (230).

Das Nitrat wird erhalten, wenn man ein Gemisch von 5 Grm. o-Amidozimmtsäure, 27·5 Grm. Wasser und 7·5 Grm. 20proc. Salzsäure allmählich mit der Lösung von 2·5 Grm. Natriumnitrit in 50 Grm. Wasser versetzt. Die Lösung wird schnell filtrirt und mit dem doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure gefällt (231).

Das Nitrat krystallisirt aus lauwarmem Wasser unzersetzt in kurzen Prismen, ist schwer löslich in kaltem Wasser und liefert beim Kochen mit Wasser o-Cumarsäure. Kochende Alkalien zersetzen es nicht. Schwefligsaures Natrium erzeugt

o-Diazozimmtsulfonsaures Natrium (232), welches auch durch Oxydation von o-hydrazinzimmtsulfonsaurem Natrium mit Quecksilberoxyd (233) entsteht. Dasselbe wird durch Natriumsulfit sehr leicht in Hydrazinzimmtsulfonsäuresalz umgewandelt. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in saures Natriumsulfat und Indazolessigsäure.

m-Diazozimmtsäure, $OH\cdot N=N-C_6H_4-CH=CH\cdot COOH$.

Das Nitrat, $NO_3\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$, wird aus der salzsauren Lösung, wie bei der o-Verbindung, mit $\frac{1}{3}$ Mol. concentrirter Salpetersäure gefällt (231). Es bildet lange, glatte Nadeln.

p-Diazozimmtsäure, $OH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$.

Das Chlorid, $Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH + H_2O$, erhält man durch Eintragen der Lösung von 5 Grm. Natriumnitrit in 10 Grm. Wasser in ein Gemisch aus 1 Grm. p-Amidozimmtsäure und 3 Grm. Salzsäure von 20§ (231). —

Es bildet breite, lange, bräunliche Nadeln, die sich mässig in kaltem Wasser lösen.

o-Hydrazinzimmtsäure, $C_9H_{10}N_2O_2$, $NH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$, wird durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf sulfohydrazinzimmtsaures Natrium erhalten (230, 234).

Darstellung. Man reibt sulfohydrazinzimmtsaures Natrium mit concentrirter Salzsäure zum Brei an und erhitzt auf dem Wasserbade, bis derselbe braun und dünnflüssig wird. Nach dem Erkalten neutralisirt man nahezu mit Natron, fällt durch wenig Natriumacetat harzige Beimengungen, versetzt die filtrirte Lösung mit 10 Thln. Natriumacetat und verdampft sie auf die Hälfte ihres Volums. Die ausgeschiedene Hydrazinzimmtsäure wird mit heissem Alkohol gewaschen.

Sie bildet schwach gelbe Krystalle, welche unter Bildung von Essigsäure und Indazol bei 171° schmelzen. Sie wird von Wasser sehr schwer aufgenommen, ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, während heisse Essigsäure ziemlich leicht löst. Die letztere Lösung bleicht Lackmus und Indigo und reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen; die Säure reducirt sich in alkalischer Lösung an der Luft leicht zu Indazolessigsäure.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O_2\cdot HCl$, ist ein Krystallpulver, das sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether ist.

o-Hydrazinzimmtsäure-Anhydrid, $C_9H_8N_2O$, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH:CH\diagdown \\ \diagdown N(NH_2)\diagup\end{smallmatrix}CO$, erhält man neben Hydrazinzimmtsäure beim Zersetzen von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium durch heisse, verdünnte Salzsäure (232). — Es bildet feine, unzersetzt flüchtige Nadeln vom Schmp. 127°, ist leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung durch concentrirte Alkalien fast vollständig fällbar; wird auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung wird nicht verändert. Salpetrige Säure erzeugt Carbostyryl.

Phenylhydrazinzimmtsäure, $C_9H_8O_2\cdot C_6H_8N_2$, aus Zimmtsäure und Phenylhydrazin, bildet Nadeln vom Schmp. 110° (251).

Indazolessigsäure, $C_9H_8N_2O_2$, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot NH \\ \diagdown C\cdot CH_2\cdot COOH\end{smallmatrix}$, entsteht beim Erwärmen von diazosulfozimmtsaurem Natrium mit Salzsäure, sowie beim Schütteln einer alkalischen Lösung von o-Hydrazinzimmtsäure mit Luft (233). Es bildet feine, gelbliche Nadeln, die unter Entbindung von Kohlendioxyd bei 168 bis 170° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, und Eisessig, schwerer in Aether, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd und Methylindazol.

Liefert ein Nitrosoderivat, $C_9H_7N_2O_2(NO)$, das aus Essigäther in bei 123° unter Zersetzung schmelzenden, gelben Kryställchen sich abscheidet. Bromwasser erzeugt das

Bromid, $C_9H_7BrN_2O_2$, das unter Gasentwicklung bei 200° schmelzende Nadeln bildet.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_7N_2O_2) + 2H_2O$, ist ein blassgrüner, schleimiger Niederschlag, der, unlöslich in heissem Wasser, von heissem Alkohol etwas aufgenommen wird und daraus in feinen, grünen Nädelchen krystallisirt.

Sulfohydrazinzimmtsäure, $C_9H_{10}N_2SO_5$, $HSO_3\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$, wird durch Reduction von diazosulfozimmtsaurem Natrium gewonnen (232).

Darstellung. Eine Lösung von o-Diazozimmtsäuresalz wird in eine kalte, gesättigte Lösung von $2\frac{1}{2}$ Mol. Natriumsulfit eingetragen, und die erhaltene Lösung mit 1 Mol. rauchender Salzsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, versetzt. Man fügt nun sofort in der Kälte Zinkstaub hinzu, filtrirt, sobald die Lösung schwach gelb geworden ist, und sättigt das Filtrat bei 100° mit Chlornatrium. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von 20 Grm. Eisessig das saure Natriumsalz der Hydrazinsulfonsäure gefällt.

Saures Natriumsalz, $C_9H_9N_2SO_5Na$, bildet hellgelbe, feine Nadeln, die sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, in gesättigter Kochsalzlösung fast gar nicht lösen. Kalte Salzsäure zerlegt es in Schwefelsäure und Hydrazinzimmtsäure, während warme Salzsäure daneben noch das Anhydrid der Hydrazinzimmtsäure erzeugt. Die Lösung des Salzes reducirt schon in der Kälte FEHLING'sche und Quecksilberoxydlösung.

o-Cyanzimmtsäure, $C_{10}H_7NO_2$, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CH:CH\cdot COOH\end{matrix}$, wird durch Verseifen ihres Aethylesters, sowie aus Cyanbenzalchlorid, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten (235).

Darstellung. 2 Thle. o-Cyanbenzalchlorid werden mit 1 Thl. fein gepulvertem, trockenem Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reductionsprodukt wird mit Soda neutralisirt und mit Wasserdampf das nicht angegriffene Cyanbenzalchlorid abgetrieben. Die restirende Flüssigkeit wird filtrirt und mit Salzsäure angesäuert. Die Säure fällt in Flocken aus und wird aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt nur wenige Procente des angewandten o-Cyanbenzalchlorid.

Die o-Cyanzimmtsäure bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 252° (235); 225° (236), die nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol löslich sind. Sie giebt mit Hydroxylamin und Ferrichlorid Amidoximreaction und bildet ein bei 88 bis 89° schmelzendes, in Prismen krystallisirendes Dibromid.

o-Cyanzimmtsäureäthylester, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CH:CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$ (236), wird erhalten, indem man in verdünnter Salzsäure gelösten o-Amidozimmtsäureäthylester diazotirt und die Diazosalzlösung nach SANDMEYER mit Kupfercyanyrlösung behandelt. — Er bildet bei 57° schmelzende Nadeln; wird durch alkoholisches Kali zu o-Cyanzimmtsäure verseift.

α-Cyanzimmtsäure, $C_{10}H_7NO_2$, $C_6H_5\cdot CH:C(CN)COOH$, wird durch Verseifung ihres Aethylesters mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Schmp. 178°. Bildet neutrale, saure und Doppelsalze; die sauren Salze scheiden sich aus essigsaurer Lösung aus (237).

α-Cyanzimmtsäure-Aethylester, $C_6H_5\cdot CH:C(CN)COOC_2H_5$, wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Cyanessigäther mittelst Natriumäthylat gewonnen (237). — Er bildet grosse Krystalle, die bei 50° schmelzen und gegen 360° unter Zersetzung destilliren. Er ist beständig gegen Säuren und heisses Wasser, sehr unbeständig gegen Alkalien, unter deren Einwirkung er in seine Componenten zerfällt. Von der äquivalenten Menge alkoholischem Kali wird er zur Säure verseift. Kaltes, alkoholisches Ammoniak verwandelt ihn in Cyanzimmtaminsäureester (Schmp. 168°); kaltes, alkoholisches Methylamin erzeugt scheinbar zwei isomere Cyanzimmtmethylaminsäureester.

Thiozimmtsäure, C_9H_8OS, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COSH$, entsteht als Methylester durch Einwirkung von Bleimercaptid, $(SC_2H_5)_2Pb$, auf Cinnamylchlorid.

Das Kaliumsalz, C_6H_7OSK, wird durch Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Warzen erhalten.

Der Aethylester, $C_9H_7OS \cdot C_2H_5$, stellt ein über 250° unter theilweiser Zersetzung destillirendes Oel dar.

Thiozimmtsäureamid, C_9H_9NS, $C_9H_7S \cdot NH_2$, entsteht bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalische, alkoholische Lösung von Zimmtsäurenitril in goldgelben Blättern vom Schmp. 112° (238).

Sulfozimmtsäuren, $C_9H_8SO_4$, $HSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$ (239). Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd oder rauchender Schwefelsäure entstehen p- und m-(oder ortho?) Sulfozimmtsäure (240, 241, 242).

Darstellung. 60 Thle. Zimmtsäure werden in kleinen Antheilen in 200 Grm. rauchende Schwefelsäure (mit 20 proc. Anhydrid) eingetragen, dann das 5 fache Vol. Wasser zugefügt und so lange mit Bariumcarbonat neutralisirt, bis Chlorbarium in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervorruft. Aus der Lösung wird dann aller Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisirt und dann die andere zugefügt. Es krystallisirt dann das saure Bariumsalz der p-Säure fast vollständig aus, während das Salz der isomeren Säure in Lösung bleibt.

m-Sulfozimmtsäure (oder ortho? Säure), $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$, bildet kleine, prismatische Krystalle, die sich bei 80° bereits zersetzen und das Krystallwasser grossentheils über Schwefelsäure abgeben. Alkohol und Wasser lösen leicht. Chromsäuregemisch oxydirt zu Aldehyd und Essigsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure.

Salze. Calciumsalz, $Ca \cdot C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$, bildet undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$, ist in Alkohol unlöslich. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41·07 Grm. trocknes Salz.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$, stellt Warzen dar; 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 4·54 Thle. trocknes Salz.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_9H_6SO_5$.

p-Sulfozimmtsäure, $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$, bildet grosse, monokline Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser über Schwefelsäure abgeben. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Sulfobenzoësäure; beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure.

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet Warzen (aus Alkohol).

Calciumsalz, $Ca \cdot C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$; kleine Krystalle, die in Wasser sehr wenig löslich sind.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_9H_6SO_5 + H_2O$; krystallinisch. 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 3·95 Thle. wasserfreies Salz.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$, bildet lange Nadeln. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 1·2 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_7SO_5)_2 + 6H_2O$, krystallisirt in langen, grünlichen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

p-Sulfozimmtsäure-Amid, $C_9H_{10}N_2SO_3$, $NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CONH_2$, aus dem Chlorid und Ammoniak, bildet Nadelbüschel (aus heissem Wasser), die bei 218° schmelzen und leicht löslich in heissem Wasser sind. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung p-Sulfaminbenzoësäure.

Sulfaminzimmtsäure, $C_9H_9NSO_4$, $NH_2SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$, wird durch Erwärmen von Sulfozimmtsäureamid mit Natronlauge gewonnen. — Sie krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die, ohne zu schmelzen, sich bei 250° zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0·058 Thle. Säure; Alkohol löst ziemlich leicht, Aether wenig. Bei der Oxydation entsteht p-Sulfaminbenzoësäure (243).

Salze. Calciumsalz, $Ca\cdot(C_9H_8NSO_4)_2 + H_2O$; Nadeln.

Bariumsalz, $Ba\cdot(C_9H_8NSO_4)_2 + 2H_2O$; dicke, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Hydrozimmtaldehyd, $C_9H_{10}O$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$, wird durch trockne Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsaurem und ameisensaurem Kalk als Oel erhalten, welches beim Stehen an dei Luft in Hydrozimmtsäure übergeht (258, 259). Er besitzt einen angenehmen, an Flieder oder Jasmin erinnernden Geruch. Mit alkalischer Hydroxylaminlösung entsteht

Hydrozimmtaldoxim, $C_9H_{11}NO$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:NOH$, in langen Prismen (aus Alkohol und Aether), die bei 93 bis 94·5° schmelzen. Dasselbe geht bei der Behandlung mit Essigsäure-Anhydrid oder Acetylchlorid in Hydrozimmtsäurenitril, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$, über (259).

m-Chlorhydrozimmtaldehyd, C_9H_9ClO, $C_6H_4<^{Cl}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$, wird durch Destillation eines innigen Gemenges von metachlorhydrozimmtsaurem Kalk mit der doppelten theoretischen Menge ameisensaurem Kalk dargestellt, dem Reactionsprodukt mit Natriumbisulfitlösung entzogen, und dieses durch Erwärmen mit Sodalösung zerlegt. — Farbloses Oel, das bei ca. 240° siedet. Es färbt concentrirte Schwefelsäure rosa bis carmoisinroth; geht beim Aufbewahren, auch in verschlossenen Gefässen, in m-Chlorhydrozimmtsäure über (258).

$\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtaldehyd, Phenydibrompropionaldehyd, $C_9H_8Br_2O$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBrCOH$, entsteht durch Eintragen von 1 Mol. Brom in eine Lösung von Zimmtaldehyd in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform (260). — Er bildet kleine Nadeln (aus Alkohol), die unter Bromwasserstoffabgabe gegen 100° schmelzen; zerfällt beim Aufbewahren oder schneller beim Kochen mit Kaliumacetat in Bromwasserstoff und Phenylbromakroleïn.

Anilinderivat, $C_{15}H_{13}NBr_2$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:NC_6H_5$, aus Cinnamolanilin, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:NC_6H_5$, und Brom gewonnen, bildet feine Nadeln (aus Alkohol), die gegen 175° unter Zersetzung schmelzen (261).

Pseudocumidinderivat, $C_{18}H_{19}NBr_2$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:NC_6H_2(CH_3)_3$, bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen (261).

Hydrobromcinnamol-α-naphtylamin, $C_{19}H_{15}NBr_2$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:NC_{10}H_7$, aus α-Cinnamolnaphtylamin und Brom, stellt bei 154° unter Zersetzung schmelzende Krystalle dar.

β-Naphtylaminderivat, $C_{19}H_{15}NBr_2$, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:N\cdot C_{10}H_7$, bildet Krystalle vom Schmp. 191° (261).

α-Methylhydrozimmtaldehyd, $C_{10}H_{12}O$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)CHO$, aus α-methylhydrozimmtsaurem und ameisensaurem Kalk, ist ein bei 226 bis 227° (corr.) siedendes Oel (258).

p-Methylhydrozimmtaldehyd, $C_{10}H_{12}O$, $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CHO}$, ist ein Oel (258).

Hydrozimmtsäurenitril, C_9H_9N, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$, kommt im ätherischen Oel der Brunnenkresse, *Nasturtium officinale*, vor (262) und entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäure-Anhydrid auf Hydrozimmtaldoxim (259), sowie von Cyankalium auf Phenyläthylchlorid (263). — Es stellt eine bei 253·5°; 261° (corr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0014 bei 18° dar.

Hydrozimmtsäure, Homotoluylsäure, Benzylessigsäure, β-Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, wird durch Reduction

von Zimmtsäure mit Natriumamalgam (264) oder mittelst Jodwasserstoffsäure bei 100° (265); durch Erhitzen von Benzylmalonsäure auf 180° (266) erhalten. Sie entsteht bei der Fäulniss von Fibrin und von Rinderhirn (268) bei 35 bis 40°.

Darstellung. 1 Thl. Zimmtsäure wird 1 Stunde lang mit 4 Thln. destillirter Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{3}$ Thln. rothem Phosphor gekocht und darauf destillirt. Die über 200° siedenden Antheile werden besonders aufgefangen (269).

Die Hydrozimmtsäure bildet lange Nadeln (aus Wasser); monosymmetrische Krystalle (270), die bei 48·7° schmelzen und bei 279·8° destilliren; ihr spec. Gew. ist = 1·07115 bei $\frac{48·7°}{0°}$. Sie löst sich in 168 Thln. Wasser von 20°, ist in heissem Wasser viel löslicher und noch mehr in Alkohol; auch von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und warmem Petroläther wird sie aufgenommen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Alkalische Chamäleonlösung entfärbt sie erst nach einiger Zeit; Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure; beim Schmelzen mit Natron entsteht Kohlendioxyd, Benzol und etwas Diphenyl (271). Physikalisches Verhalten (272, 273).

In den Organismus eingeführte Hydrozimmtsäure verlässt denselben fast vollständig mit dem Harn als Hippursäure (274).

Beachtenswerth ist, dass Gemische von Hydrozimmtsäure und Phenylessigsäure, die bei der Fäulniss von Eiweissstoffen entstehen, einen sehr niedrigen Schmelzpunkt zeigen, der das Minimum von 21° bei einem Gehalt von 35 § an Hydrozimmtsäure erreicht (275). Neutralisirt man das Säuregemisch zur Hälfte mit Natron und destillirt, so geht Hydrozimmtsäure zuerst mit den Wasserdämpfen über.

Salze (276). Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_9H_9O_2$, bildet kleine Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind; verliert leicht Ammoniak (277).

Kaliumsalz, $K \cdot C_9H_9O_2$ (über H_2SO_4).

Calciumsalz, $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$, bildet breite, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln.

Zinksalz, $Zn(C_9H_9O_2)_2$, perlmutterglänzende Blättchen.

Bleisalz, $Pb(C_9H_9O_2)_2 + H_2O$, bildet feine Nadeln, die unter siedendem Wasser harzartig zusammenbacken.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_9O_2)_2$ (bei 130°), ist ein in Wasser sehr schwer lösliches, blaugrünes Pulver.

Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_9O_2$, Pulver; fast unlöslich in Wasser.

Der Methylester, $C_{10}H_{12}O_2$, $CH_3 \cdot C_9H_9O_2$, ist flüssig. Siedep. 238 bis 239° (corr.); 236·6° (red.); spec. Gew. bei 0° = 1·0455; = 1·0473; bei 49° = 1·0180.

Der Aethylester, $C_{11}H_{14}O_2$, $C_2H_5 \cdot C_9H_9O_2$, entsteht auch beim Erhitzen von rohem Natracetessigester mit Benzylchlorid (278, 279). — Es stellt eine bei 247 bis 49° (corr.); 248·1° (red.), unter 738·2 Millim. Druck bei 244·7 bis 245° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0343; 1·0348 bei 0°; 0·9925 bei 49° dar.

n-Propylester, $C_{12}H_{16}O_2$, $C_3H_7 \cdot C_9H_9O_2$, ist flüssig; er siedet bei 262·1° (red.); spec. Gew. ist = 1·0152 bei 0°.

Isoamylester, $C_{14}H_{20}O_2$, $C_5H_{11} \cdot C_9H_9O_2$, siedet bei 291 bis 293° (corr.) unter 753·7 Millim. Druck; sein spec. Gew. ist = 0·9807 bei 0°; = 0·9520 bei 49°.

Benzylester, $C_{16}H_{16}O_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_9H_9O_2$, entsteht beim Erwärmen von Benzylacetat mit Natrium auf 135° (281) als eine zwischen 290 bis 300°

siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·074 bei 21°/17·5°. Wird von Alkalien schwer verseift. Beim Erhitzen mit Natrium zerfällt er in Toluol und Zimmtsäure.

Hydrozimmtsäurechlorid, C_9H_9OCl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrozimmtsäure; es siedet unter 13 Millim. Druck bei 117 bis 119° (282).

Hydrozimmtsäureamid, $C_9H_{11}ON$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, wird bei 5stündigem Erhitzen von hydrozimmtsaurem Ammonium auf 230° (284), sowie durch Reduction von Zimmtsäureamid mit Natriumamalgam in saurer Lösung (283) dargestellt. — Es bildet kleine Nadeln vom Schmp. 105° (283, 284); 82° (282).

Hydrozimmtsäureanilid, $C_{15}H_{15}O$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_5$, krystallisirt in gelben Blättern vom Schmp. 92° (282).

Hydrozimmtsaures Phenylhydrazin, $C_{15}H_{18}N_2O_2$, $C_9H_{10}O_2 \cdot C_6H_8N_2$, wird durch Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten in Benzollösung erhalten. Durch Ligroïn gefällt, bildet es seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 57°. Es ist in Benzol sehr leicht löslich (285).

o-Chlorhydrozimmtsäure, $C_9H_9ClO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} Cl\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (2) \end{cases}$, wird durch Reduction von o-Chlorzimmtsäure mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure dargestellt (286). — Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Blättern vom Schmp. 96·5°.

m-Chlorhydrozimmtsäure, $C_9H_9ClO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} Cl\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (3) \end{cases}$, wird erhalten durch Reduction von m-Chlorzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (286) oder mit Natriumamalgam (287). — Sie krystallisirt aus Ligroïn in Blättchen vom Schmp. 77 bis 78°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure zu m-Chlorhydrindon, $ClC_6H_3 \begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases} CH_2$, condensirt (287).

p-Chlorhydrozimmtsäure, $C_9H_9ClO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} Cl\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (4) \end{cases}$, entsteht durch Reduction von p-Chlorzimmtsäure mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor (286) oder aus p-Amidohydrozimmtsäure durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor (288).

Darstellung. 10 Grm. salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure wird mit 3·5 Grm. Natriumnitrit diazotirt, und die Diazoverbindung mit 200 Grm. concentrirter Salzsäure und 20 bis 25 Grm. Kupferpulver zerlegt. Ausbeute 65 %.

Die p-Chlorhydrozimmtsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol; sie schmilzt bei 124° und wird durch concentrirte Schwefelsäure zu p-Chlorhydrindon, C_9H_7ClO, condensirt (288).

β-Chlorhydrozimmtsäure, Phenyl-β-Chlorpropionsäure, $C_9H_9ClO_2$, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht beim Vermischen einer concentrirten, wässrigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Salzsäure (289); sowie bei sehr langem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten, essigsauren Lösung von Zimmtsäure (290). — Sie bildet Blättchen vom Schmp. 126°, die beim Erhitzen in Salzsäure und Zimmtsäure zerfallen; Soda zerlegt die Säure schon in der Kälte in Kohlendioxyd, Salzsäure und Styrol.

α-β-Dichlorhydrozimmtsäure, Zimmtsäuredichlorid, Phenyldichlorpropionsäure, $C_9H_8Cl_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CHClCHCl \cdot COOH$, wird durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf Phenylchlormilchsäure (289), sowie von Chlor auf Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff erhalten (290).

Das Zimmtsäuredichlorid bildet monokline Blättchen, die unter schwacher Bräunung bei 162 bis 164° schmelzen; unlöslich in Wasser, wird es durch Kochen mit demselben zersetzt. Soda spaltet in Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Chlorstyrol. Es ist optisch inaktiv, wird aber durch Einwirkung von Mykrophyten wie *Aspergillus fumigatus*, durch Hefe (291), sowie mit Hilfe des Strychninsalzes in zwei optisch aktive Modifikationen (292, 293) zerlegt, deren specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +66.5°$ (293); $+67.3°$ (292) und $-65.9°$ (293) gefunden ist.

Phenyldichlorpropionsaures Anilin, $C_9H_8Cl_2O_2 \cdot C_6H_7N$.
Phenyldichlorpropionsaures Chinolin, $C_9H_8Cl_2O_2 \cdot C_9H_7N$.
Phenyldichlorpropionsaures Strychnin, $C_9H_8Cl_2O_2 \cdot C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Phenyldichlorpropionsäuremethylester, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOCH_3$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut methylalkoholische Lösung der inaktiven Säure in optisch inaktiven Krystallen vom Schmp. 100 bis 101° erhalten (293). Rechtszimmtsäuredichlorid liefert bei derselben Behandlung einen rechtsdrehenden Ester; aus Säure von $[\alpha]_D = +66.5°$ wurde der Ester zu $[\alpha]_D = +61.9°$ (in alkoholischer Lösung) erhalten.

Der Aethylester, $C_{11}H_{12}O_2Cl_2$, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHClCOOC_2H_5$, ist flüssig; aus inaktiver Säure inaktiv; aus Säure von $[\alpha]_D = +66.5°$ aktiv zu $[\alpha]_D = +64.1°$ (293).

o-Bromhydrozimmtsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Br\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (2) \end{smallmatrix}$, entsteht beim Bromiren von Hydrozimmtsäure (?) (294); bei der Reduction von o-Bromzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (295, 288). — Sie bildet weisse Nadeln (aus Wasser); gezahnte Schuppen (aus Essigsäure), die bei 97 bis 99° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich sind, auch von Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden. Concentrirte Schwefelsäure condensirt zum Hydrindon, C_9H_7OBr (288).

m-Bromhydrozimmtsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Br\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{smallmatrix}$, wird durch Reduction von m-Bromzimmtsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor (295, 287) gewonnen.

Darstellung. 40 Grm. m-Bromzimmtsäure werden mit 400 Grm. Jodwasserstoff und 12 bis 15 Grm. rothem Phosphor zunächst 2 Stunden und sodann unter weiterem Zusatze von 12 bis 15 Grm. Phosphor noch 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das beim Erkalten erstarrende Oel wird mit Soda digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt.

m-Bromhydrozimmtsäure bildet wasserhelle Nadeln; kurze, dicke Prismen (aus wässriger Essigsäure) vom Schmp. 74.5 bis 75°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure condensirt zum Hydrindon, $BrC_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} NH_2$ (Schmp. 122 bis 123°).

p-Bromhydrozimmtsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Br\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (4) \end{smallmatrix}$, entsteht durch Bromiren von Hydrozimmtsäure (294, 296, 297), sowie aus p-Diazozimmtsäurenitrat (295) und aus p-Diazohydrozimmtsäurebromid (287) und Bromwasserstoffsäure. — Sie bildet platte, dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 135 bis 136° schmelzen und unter 30 Millim. Druck bei 250° destilliren. Sie ist wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff; bei der Oxydation entsteht p-Brombenzoësäure; bei der Condensation mit concentrirter Schwefelsäure p-Bromhydrindon, $BrC_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} CH_2$, (Schmelzpunkt 111 bis 112°) (287).

Salze. Bariumsalz, $Ba(C_9H_8BrO_2)_2$ (bei 100°), krystallisirt in kleinen Warzen.

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_8BrO_2$, ist ein amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° unter Abscheidung von Bromsilber zersetzt.

β-Bromhydrozimmtsäure, Phenyl-β-Brompropionsäure, $C_9H_9BrO_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf β-Phenylmilchsäure (289); bei mehrtägigem Stehen von Zimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (298), sowie bei kurzem Erwärmen von Zimmtsäure mit mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig (299). — Sie bildet Blättchen oder monokline Krystalle (aus Chloroform) (300) vom Schmp. 187°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Bromwasserstoff und Zimmtsäure. Sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser wird sie zerlegt in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff, Zimmtsäure, Phenylmilchsäure und Styrol. Kalte Sodalösung bewirkt Zerfall in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Styrol, neben wenig Zimmtsäure und Phenylmilchsäure.

Dibromhydrozimmtsäure, Zimmtsäuredibromid, α-β-Phenyldibrompropionsäure, $C_9H_8Br_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf Zimmtsäure (298, 301); durch Erwärmen von Phenylbrommilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (289); sowie durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Eisessiglösung von α-Bromzimmtsäure. — Sie bildet Blättchen oder monokline Krystalle, die bei 195°, 201° schmelzen und gleich darauf sich zersetzen. Sie ist leicht löslich in Aether, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Natriumamalgam erzeugt Hydrozimmtsäure. Kochen mit Wasser spaltet in Kohlendioxyd, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure Phenylacetaldehyd und ω-Bromstyrol. Dieselbe Zersetzung bewirkt kalte Sodalösung langsam; dieselbe wird durch überschüssiges Soda aufgehalten (302). Alkoholisches Kali zerlegt in Bromwasserstoff, zwei isomere Bromzimmtsäuren, etwas ω-Bromstyrol und Phenylacetaldehyd.

Das Zimmtsäuredibromid ist optisch inaktiv, wird jedoch mit Hilfe verschiedener Alkaloïdsalze wie das Strychnin, Cinchonin, Cinchonidin, Brucin gespalten (303, 304, 305, 306, 307, 308) und zwar ist für die so gewonnenen optisch aktiven Säuren $[\alpha]_D = \pm 67$ bis 67·5° (305).

Salze. Das Natriumsalz, $Na \cdot C_9H_7Br_2O_2$, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Das Bariumsalz, $Ba(C_9H_7Br_2O_2)_2$ (über H_2SO_4), ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; es sersetzt sich beim Erwärmen.

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Anilin, $C_{15}H_{15}NBr_2O_2$, $C_6H_5NH_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$, bildet Nadeln vom Schmp. 112°, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich (308).

Neutrales Phenyl-α-β-dibrompropionsaures p-Toluidin, $C_{16}H_{17}NBr_2O_2$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$, aus gleichen Molekülen Säure und Base bereitet, bildet mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 130° (308).

Saures Phenyl-α-β-dibrompropionsaures p-Toluidin, $C_{25}H_{25}NBr_4O_4$, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot (C_9H_8Br_2O_2)_2$, aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in absolutem Alkohol, schmilzt bei 133° (308).

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures α-Naphtylamin, $C_{19}H_{17}Br_2NO_2$, $C_{10}H_7NH_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$, bildet mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 115°, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind (308).

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures β-Naphtylamin, $C_{19}H_{17}Br_2NO_2$, $C_{10}H_7NH_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$, schmilzt bei 142°.

Saures Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Pyridin, $C_{23}H_{21}NBr_4O_4$, $C_5H_5N(C_9H_8Br_2O_2)_2$, bildet rhombische, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 138° (308).

Neutrales Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Piperidin, $C_5H_{11}N(C_9H_8Br_2O_2)$, bildet in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer lösliche, messbare Krystalle, die unter Zersetzung bei 120° schmelzen (308).

Saures Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Piperidin, $C_{23}H_{27}NBr_4O_4$, $C_5H_{11}N(C_9H_8Br_2O_2)_2$; bildet grosse Krystalle vom Schmp. 125°; ist in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich.

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Chinolin, $C_{18}H_{15}NBr_2O_2$, $C_9H_7N \cdot C_9H_8Br_2O_2$, bildet grosse, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 118°, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind (308).

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Cinchonin, $C_{28}H_{30}N_2Br_2O_3$, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_9H_8Br_2O_2$, 1 Mol. Base und 1 Mol. Säure in absolut alkoholischer Lösung als das günstigste Verhältniss zusammengebracht, ergaben durch Zerlegung des ausgeschiedenen Salzes eine Säure von $[\alpha]_D = - 16 \cdot 1°$.

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Conchinin, $C_{29}H_{32}N_2Br_2O_4$, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$, bildet aus absolutem Alkohol wasserhelle Krystalle vom Schmp. 110°, die in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Es krystallisirt zuerst stets das Salz der + Säure aus; die höchste beobachtete Drehung betrug $[\alpha]_D = + 9 \cdot 56°$.

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Cinchonidin, $C_{29}H_{32}N_2Br_2O_4$, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$; es krystallisirt aus Benzol das Salz der Linkssäure aus; feine Nadeln vom Schmp. 120°, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Die nach zweimaligem Umkrystallisiren des Salzes aus Benzol dargestellte Säure zeigte $[\alpha]_D = - 63 \cdot 6°$ (308).

Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Brucin, $C_{32}H_{34}N_2Br_2O_6$, $C_{23}H_{26}$, $N_2O_4 \cdot C\ H_8Br_2O_2$, wird am geeignetsten aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base dargestellt. Es krystallisirt das Salz der Rechtssäure aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren eine Säure von $[\alpha]_D = + 64°$ lieferte.

Neutrales Phenyl-αβ-dibrompropionsaures Strychnin, $C_{30}H_{30}N_2Br_2O_4$, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_9H_8Br_2O_2$ (303), wird durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung (20 Grm. Säure, 11·2 Grm. Strychnin und 312 Cbcm. Alkohol) (305) in wasserfreien Krystallen, die von Wasser und kaltem Alkohol kaum aufgenommen werden, erhalten.

Das Salz der Rechtssäure bildet wasserklare, flächenreiche, nach allen drei Dimensionen ziemlich gleichmässig ausgebildete Krystalle, während das der Linkssäure zugeschärfte Säulen, bei schnellerem Krystallisiren Nadeln bildet (305).

Durch mehrfaches Umkrystallisiren beider Salze sind die höchst polarisirenden Säuren gewonnen worden (s. o.).

Saures Phenyl-αβ-dibrompropionsaures Strychnin, $C_{39}H_{38}N_2Br_4O_6$, $C_{21}H_{22}N_2O_2(C_9H_8Br_2O_2)_2$, ist leicht löslich in Alkohol (305).

Zimmtsäuredibromidmethylester, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot CH_3$; monokline Krystalle (aus Aether) vom Schmp. 117° (309).

Zimmtsäuredibromäthylester, $C_{11}H_{12}Br_2O_2$, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot C_2H_5$, bildet grosse, monokline Krystalle (aus Aether-Chloroform) vom Schmp. 69° (309).

Zimmtsäuredibromid-n-Propylester, $C_{12}H_{14}Br_2O_2$, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot C_3H_7$, schmilzt bei 23° (309).

Eine isomere Dibromhydrozimmtsäure entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Hydrozimmtsäure als schmierige Krystallmasse (297), die durch alkoholisches Kali oder Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff, α-Toluylsäurealdehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ etc., zerfällt (310).

Phenyltribrompropionsäure, $C_9H_7Br_3O_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$, entsteht durch Addition von Brom an die beiden isomeren Phenylbromakrylsäuren, $C_6H_5 \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$ (297). — Sie bildet kleine, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol); monokline Krystalle (aus Chloroform), die bei 151° schmelzen und in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich sind. Kochendes Wasser zerlegt die Säure in Kohlendioxyd, öliges Dibromstyrol, α-Phenylbromakrylsäure und Phenyldibrommilchsäure.

Isophenyltribrompropionsäure, $C_9H_7Br_3O_2$, $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$(?), wird durch Einwirkung von Brom auf Poly-β-Bromzimmtsäure in monoklinen Prismen (aus Benzol) vom Schmp. 148°; 138° (311, 312) erhalten. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, wird auch ziemlich reichlich von heissem Chloroform und Benzol, wenig von Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Kochen mit Wasser zersetzt die Säure.

Phenyl-α-Brom-β-Chlorpropionsäure, $C_9H_8ClBrO_2$, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot COOH$, wird durch Erhitzen von Phenylbrommilchsäure mit concentrirter Salzsäure auf 100° gewonnen; monokline Krystalle (aus Chloroform) vom Schmp. 182° (289, 312). Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in die Componenten; daneben entsteht in kleinen Mengen Phenylacetaldehyd und Bromstyrol.

Phenyl-α-Chlor-β-Brompropionsäure, $C_6H_8ClBrO_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHCl \cdot COOH$, entsteht bei 50 bis 60° aus Phenylchlormilchsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (289, 312). — Sie bildet monokline Tafeln (aus Chloroform), schmilzt bei 184·5° und zerfällt beim Kochen mit Wasser leichter, als die vorige Säure in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Chlorstyrol, neben wenig Phenylchlormilchsäure und Phenylacetaldehyd.

Phenylchlordipropionsäure, $C_9H_7ClBr_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBrCl \cdot CO_2H$, aus α-Phenylchlorpropionsäure und Brom, bildet Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 136° (313).

o-Jodhydrozimmtsäure, $C_9H_9JO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} J\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H\ (2) \end{cases}$, durch Reduction von o-Jodzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gewonnen, bildet bei 102 bis 103° schmelzende Blätter (aus Wasser) (286).

m-Jodhydrozimmtsäure, $C_9H_9JO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} J\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H\ (3) \end{cases}$, krystallisirt in bei 65 bis 66° schmelzenden Blättchen.

p-Jodhydrozimmtsäure, $C_9H_9JO_2$, $C_6H_4 \begin{cases} J\ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (4) \end{cases}$, wird wie die vorigen (286) und aus p-Amidohydrozimmtsäure, Jodwasserstoffsäure und Kupferpulver (288) in Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 140 bis 141° gewonnen.

β-Jodhydrozimmtsäure, Phenyl-β-Jodpropionsäure, $C_9H_9JO_2$, $C_6H_5 \cdot CHJ \cdot CH_2COOH$, entsteht aus β-Phenylmilchsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure (289) und aus Zimmtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (298). — Sie bildet kleine Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 119 bis 120° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall in

Jodwasserstoff und Zimmtsäure; durch Sodalösung in Kohlendioxyd, Jodwasserstoff und Styrol ein.

o-Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_9NO_4$, $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \ (2) \end{cases}$, entsteht, wenn man trockne, salzsaure Nitroamidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol mit Aethylnitrit vorsichtig versetzt, die Lösung mit Aether fällt, den Niederschlag in wenig Wasser löst und mit viel Alkohol zum Sieden erhitzt (296). — Sie bildet kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser) vom Schmp. 113°; beim Behandeln mit Salzsäure entsteht Hydrocarbostyryl. Sie bildet ein Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_8NO_4$, in mikroskopischen, in heissem Wasser löslichen Plättchen.

Der Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_8NO_4$, ist ein Oel.

m-Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_9NO_4$, $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2CO_2H \ (3) \end{cases}$, wird beim Behandeln von m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure mit Aethylnitrit in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 117 bis 118° gewonnen; sie ist in Aether und Eisessig leicht, in Alkohol und Benzol weniger, in Schwefelkohlenstoff und in kaltem Wasser schwer löslich (314).

p-Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_9NO_4$, $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \ (1) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \ (4) \end{cases}$, entsteht beim Nitriren von Hydrozimmtsäure (315); die gleichzeitig entstehende o-Säure wird durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser entfernt. — Sie bildet kleine, flache Nadeln (aus siedendem Wasser), schmilzt bei 163 bis 164°, ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser und in Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit viel Wasser entsteht p-Nitrobenzoësäure (316), ebenso durch Chromsäuremischung. Zinn und Salzsäure reduciren zu p-Amidohydrozimmtsäure.

Salze. Calciumsalz, $Ca(C_9H_8NO_4)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_8NO_4)_2 + 2H_2O$, bildet sehr kleine, feine, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_8NO_4$, stellt kleine, flache, rhombische Krystalle vom Schmp. 33 bis 34° dar.

Dinitrohydrozimmtsäure, $C_9H_8N_2O_6$, $C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \ (4) \\ NO_2 \ (2) \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \ (1) \end{cases}$, wird durch Nitriren von Hydrozimmtsäure mit Salpeterschwefelsäure dargestellt (296). Sie krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 126·5°, löst sich in kochendem Wasser und in Alkohol, weniger leicht in warmem Benzol und Chloroform, nicht in Aether. Schwefelammonium erzeugt Nitroamidohydrozimmtsäure; Zinn und Salzsäure Amidohydrocarbostyryl.

Aethylester, $C_2H_5 \cdot C_9H_7N_2O_6$, krystallisirt in langen, bei 32° schmelzenden Nadeln.

p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_8BrNO_4$,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \ (1) \\ NO_2 \ (2) \\ Br \ (4) \end{cases},$$

entsteht neben der m-Nitrosäure (s. u.), beim Nitriren von p-Bromhydrozimmtsäure (298), sowie aus p-Diazohydrozimmtsäure und Bromwasserstoff (298). — Sie bildet flache, gelbliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol), die bei 141 bis 142·5° schmelzen. Zinn und Salzsäure erzeugen p-Bromhydrocarbostyryl.

p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure, $C_9H_8BrNO_4$,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH (1) \\ NO_2 (3) \\ Br (4) \end{cases},$$

ist das Hauptprodukt der Nitrirung von p-Bromhydrozimmtsäure; sie wird von der o-Säure durch das Bariumsalz, welches aus der Lösung auskrystallisirt, getrennt und durch das Calciumsalz gereinigt (296). — Sie schmilzt zwischen 90 bis 95°. Zinn und Salzsäure erzeugen p-Bromamidohydrozimmtsäure.

Das Calciumsalz bildet lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

o-Nitro-β-Bromhydrozimmtsäure, o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, $C_9H_8BrNO_4$, $C_6H_4(NO_2) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird durch ½stündiges Erhitzen auf 100° von o-Nitrozimmtsäure mit bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig dargestellt. — Sie bildet blassgelbe, monokline Krystalle (aus Chloroform), die bei 139 bis 140° unter Zersetzung schmelzen; ist schwer löslich in Benzol, von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen. Warmes Wasser löst sie etwas unter Bildung von Indoxyl. Gegen Vitriolöl beständig, wird sie von den Alkalien zersetzt; Natronlauge erzeugt Bromwasserstoffsäure und Nitrozimmtsäure; kalte Sodalösung bildet Nitrophenylmilchsäureanhydrid, und heisse Sodalösung zerlegt in Nitrostyrol, Nitrophenylmilchsäure und Nitrozimmtsäure (317).

m-Nitro-β-Bromhydrozimmtsäure, m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, $C_9H_8BrNO_4$, $C_6H_4 \begin{cases} CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H (1) \\ NO_2 (3) \end{cases}$, entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. m-Nitrozimmtsäure mit 5 Thln. bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 100°, Fällen mit Eiswasser, Lösen des Niederschlags in Benzol und Fällen bei 0° mit Ligroïn (318). — Die Säure schmilzt bei 96°, ist unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, Alkalien zerlegen sie in Bromwasserstoff und m-Nitrozimmtsäure. Beim Kochen mit Wasser entstehen wesentlich Kohlendioxyd und m-Nitrostyrol; kocht man das Natriumsalz mit Wasser, so zerfällt es in m-Nitrostyrol, Nitrozimmtsäure und Nitrophenylmilchsäure.

p-Nitro-β-Bromhydrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, $C_9H_8BrNO_4$, $C_6H_4 \begin{cases} CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH (1) \\ NO_2 (4) \end{cases}$ (319), wird durch Erhitzen von p-Nitrozimmtsäureäthylester mit bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 100° dargestellt. — Sie bildet gestreifte Würfel, die unter Zersetzung zwischen 170 und 172° schmelzen und ziemlich leicht löslich sind in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn. Kalte, wässrige Kalilauge spaltet in Bromwasserstoff und Nitrophenylmilchsäure; überschüssiges, wässriges oder alkoholisches Kali, sowie heisse, verdünnte Schwefelsäure erzeugen p-Nitrozimmtsäure (320). Kochen mit Wasser, sowie Sodalösung spalten in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff, p-Nitrostyrol und Nitrophenylmilchsäure. Durch wenig Ammoniak wird Nitrophenylmilchsäureanhydrid, durch einen Ueberschuss p-Nitrophenylmilchsäureamid gebildet. Warmes Anilin erzeugt Nitrophenyl-β-Anilidopropionsäure.

Anilinsalz, $C_9H_8BrNO_4 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$, bildet Nadeln, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen (cf. o.).

Aethylester, $C_{11}H_{12}BrNO_4$, $C_2H_5 \cdot C_9H_7BrNO_4$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure, sowie durch Digestion von p-Nitrophenylmilchsäureanhydrid mit Alkohol und concentrirter Bromwasserstoffsäure (320) gewonnen.

— Er bildet sehr beständige Blättchen, die bei 80 bis 81° schmelzen. Zerfällt erst bei längerem Kochen mit Wasser oder Soda in Bromwasserstoff und p-Nitrozimmtsäure.

o-Nitro-αβ-Dibromhydrozimmtsäure, o-Nitrophenyl-αβ-Dibrompropionsäure, $C_9H_7Br_2NO_4$, $C_6H_4 \langle {NO_2 (1) \atop CHBr \cdot CHBr \cdot COOH (2)}$, wird durch Addition von Brom an o-Nitrozimmtsäure dargestellt (321). — Sie bildet kurze Nadeln (aus Benzol), die unter Zersetzung und Bildung einer Spur Indigo bei 180° schmelzen. Heisses Wasser nimmt die Säure ziemlich leicht, kaltes nur schwer auf. Beim Erwärmen mit Natronlauge zerfällt sie in Bromwasserstoff und o-Nitropropiolsäure und dann in Isatin; mit Sodalösung oder Bariumcarbonat entsteht gleichzeitig etwas Indigoblau. Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge führt zu Indol.

Methylester, $C_{10}H_9Br_2NO_4$, $C_6H_4(NO_2)CHBr \cdot CHBr \cdot COOCH_3$, schmilzt bei 98 bis 99°.

Aethylester, $C_{11}H_{11}Br_2NO_4$, $C_6H_4(NO_2)CHBr \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff auf o-Nitrozimmtsäureester gewonnen (316), bildet monokline Krystalle vom Schmp. 71°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Kochen mit Wasser greift den Ester wenig an, beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser auf 130° entsteht wesentlich o-Nitrozimmtsäure; zerfällt beim Erhitzen mit 3 Mol. alkoholischem Kali in Bromwasserstoff, Alkohol und o-Nitrophenylpropiolsäure.

p-Nitro-αβ-Dibromzimmtsäure, p-Nitrophenyl-αβ-Dibrompropionsäure, $C_9H_7Br_2NO_4$, $C_6H_4 \langle {NO_2 (1) \atop CHBr \cdot CHBrCOOH (4)}$ (322), aus Brom und p-Nitrozimmtsäure, bildet rhombische Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 217 bis 218°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroïn. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser; das Natriumsalz liefert beim Stehen mit überschüssiger Natronlauge p-Nitrozimmtsäure und p-Nitrophenylpropiolsäure; alkoholische Kalilauge erzeugt p-Nitrophenylpropiolsäure.

Salze. Calciumsalz, $Ca(C_9H_6Br_2NO_4)_2$, bildet Nadeln.

Das Bariumsalz krystallisirt in, in kaltem Wasser ziemlich löslichen, monoklinen Prismen.

Aethylester, $C_{11}H_{11}Br_2NO_4$, $C_9H_6Br_2NO_4 \cdot C_2H_5$, bildet monokline Krystalle vom Schmp. 110 bis 111°, die leicht löslich sind in Aether, in warmem Alkohol und Chloroform, in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Zersetzt sich wenig beim Kochen mit Wasser, beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser auf 130° entsteht p-Nitrozimmtsäure. Alkoholisches Kali erzeugt die Aethylester von 2 isomeren Nitrophenylbromakrylsäuren und Nitrophenylpropiolsäure.

o-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_4 \langle {NH_2 (1) \atop CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH (2)}$, existirt nur als

Anhydrid, Hydrocarbostyril, C_9H_9NO, $C_6H_4 \langle {NH \atop CH_2 - CH_2 - CO}$ (NH und CO verbunden), welches durch Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht (323). — Es bildet Prismen (aus Alkohol), die bei 160° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. In Wasser fast unlöslich, wird es leicht von Alkohol, Aether und concentrirter, warmer Salzsäure gelöst. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht eine Sulfosäure; mit Phosphorpentachlorid auf 140° Dichlorchinolin.

Aethyl-o-Amidohydrozimmtsäure, $C_{11}H_{15}NO_2$,

$$C_6H_4 \langle {NH(C_2H_5) \atop CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H},$$

entsteht durch Reduction von o-Aethylamidozimmtsäure in Alkohol mit Natriumamalgam (325).

Nitrosoverbindung, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, $C_6H_4 <^{N(NO)\cdot C_2H_5}_{CH_2\cdot CH_2\cdot COOH}$ (325), bildet oblonge Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmp. 78°; zersetzt sich bei 150°; ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, weniger in heissem Wasser. Zinkstaub und Essigsäure reduciren zu Aethylhydrazinhydrozimmtsäure.

m-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_4 <^{NH_2\ (1)}_{CH_2\cdot CH_2\cdot COOH(3)}$, entsteht durch Reduction von m-Nitrohydrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure (314) in compakten Krystallen vom Schmp. 84 bis 85°, die leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig löslich sind. Geht durch Nitriren in 3 isomere Nitrosäuren über (325); mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure entsteht m-Chinaldinakrylsäure (326).

Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO_2HCl$, bildet breite Nadeln oder Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind.

p-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_4 <^{NH_2\ (1)}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\ (4)}$, durch Reduction von p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure; oder des Aethylesters mit Zinkstaub und Salzsäure (327), oder der p-Nitrosäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (314) oder von p-Amidozimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (288) gewonnen, bildet bräunliche Blättchen vom Schmelzpunkt 132°.

Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO_2\cdot HCl$, krystallisirt in vierseitigen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Sulfat, $(C_9H_{11}NO_2)_2\cdot H_2SO_4$.

Acetylverbindung, $C_{11}H_{13}NO_3$, $NH(C_2H_3O)\cdot C_6H_4\cdot C_2H_2\cdot COOH$, bildet lange, flache Nadeln oder kurze Säulen (aus Wasser) vom Schmp. 143°, ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich.

α-Amidohydrozimmtsäure, Phenyl-α-amidopropionsäure, Phenylanalin, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, entsteht bei der Reduction von α-Amidozimmtsäure mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure (328, 329), sowie durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit Salzsäure und Zerlegen des so erhaltenen Chlorhydrates mit Ammoniak. — Sie bildet atlasglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol); kurze, sternförmig verwachsene Prismen (aus Wasser), die unter lebhafter Gasentwicklung bei 263 bis 265° schmelzen. Kaltes Wasser und kochender Alkohol lösen schwer, Aether nicht, Ammoniak leicht. Sie schmeckt süss und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren; bei raschem Erhitzen entsteht Phenyläthylamin und Phenyllactimid, C_9H_9NO (Schmp. 290 bis 291°). Sie ist beständig gegen Kalilauge und concentrirte Salzsäure.

Verbindet sich mit Säuren und Basen zu krystallisirenden Salzen.

Salze. Silbersalz, $Ag\cdot C_9H_{10}NO_2$, ist ein in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliches Krystallpulver.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$, wird durch Fällen mit Kupferacetat in der Siedehitze als himmelblaues Krystallpulver erhalten; es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und nicht löslich in Aether.

Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO_2\cdot HCl$, bildet leicht lösliche Prismen, die in rauchender Salzsäure unlöslich sind.

Nitrat, $C_9H_{11}NO_2\cdot HNO_3$, bildet haarfeine Kryställchen oder derbere Nadeln, die leicht löslich sind in Wasser, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Salpetersäure.

Sulfat, $(C_9H_{11}NO_2)_2H_2SO_4$, bildet lange, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in dunkelgelben Nädelchen, ist in Wasser sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung löslich; es wird von absolutem Alkohol sehr leicht aufgenommen; bei 100° verliert es 2 Mol. Salzsäure.

Nitril, $C_9H_{10}N_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(H_2N) \cdot CN$, wird aus α-Phenylmilchsäurenitril und Ammoniak dargestellt (328); daneben entsteht α-Phenylimidopropionitril (s. u.).

Darstellung. Man erwärmt 20 Grm. α-Phenylmilchsäurenitril mit 28 Grm. 10 proc. alkoholischer Ammoniaklösung ½ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und behandelt den Rückstand mit 10 proc. Salzsäure. Hierbei bleibt α-Phenylimidopropionitril ungelöst, aus dem Filtrate krystallisirt salzsaures Nitril.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$, krystallisirt in stark glänzenden, trimetrischen Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird aber von Aether nicht aufgenommen. Es ist leicht zersetzlich.

α-Phenylimidopropionitril, $C_{18}H_{17}N_3$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)H_2 \cdot NH$ (328), ensteht neben der vorigen Verbindung. Es bildet aus verdünntem Alkohol ein bei 86 bis 87° schmelzendes Krystallpulver, das sehr schwer löslich ist in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und unlöslich in Ligroïn.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$, ist krystallinisch und nur bei Gegenwart von Salzsäure in Lösung beständig. Reines Wasser zerlegt es sofort in seine Componenten.

Wird das Imidonitril aus Aether umkrystallisirt, so erhält man grössere, flache, monokline Prismen (330) mit sechsseitiger Umgrenzung vom Schmp. 105 bis 106° und kleinere, monokline Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung vom Schmp. 108 bis 109°. Die Schmelzpunkte bleiben auch bei wiederholtem Umkrystallisiren völlig constant. Beide Modifikationen zeigen dieselbe Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

Phenylamidopropionsäure, $C_9H_{11}NO_2$, findet sich in kleiner Menge, neben viel Asparagin, in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus luteus* (331). Dieselbe ist in den meisten Eigenschaften völlig übereinstimmend mit der synthetischen α-Amidohydrozimmtsäure, von der sie sich nur durch ein wasserfreies Kupfersalz, $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$, und durch optische Aktivität in wässriger und ammoniakalischer Lösung — für erstere ist $[\alpha]_D = -35 \cdot 3°$ — unterscheidet (332, 333).

β-Amidohydrozimmtsäure, Phenyl-β-amidopropionsäure, $C_9H_{11}NO_2$, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus Phenyl-β-brompropionsäure und concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 0°. — Sie bildet grosse, monokline Krystalle (aus Wasser) vom Schmp. 120 bis 121°, die ziemlich schwer löslich sind in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Zimmtsäure. Beim Eintragen in ein auf 60 bis 70° erwärmtes Gemisch aus gleichen Volumen Wasser und Vitriolöl entsteht Phenyllactimid, C_9H_9NO, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown CO(2)}$, vom Schmp. 146 bis 147° (334).

Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl$, bildet stark glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen.

m-Brom-p-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}BrNO_2$,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2COOH & (1) \\ Br & (3) \\ NH_2 & (4) \end{cases},$$

entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf m-Brom-p-acetamidohydrozimmtsäure (295).

Darstellung. Man kocht 20 Minuten lang m-Brom-p-Acetamidohydrozimmtsäure mit concentrirter Salzsäure, verdampft zur Trockne, fügt zum Rückstande nicht überschüssiges Ammoniak und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Wasser um.

Sie bildet lange, glänzende Krystalle vom Schmp. 104 bis 105°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie in Säuren und Alkalien löslich ist. Mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung erzeugt sie bräunliche Nadeln von Bromdiazoamidohydrozimmtsäure, $C_{18}H_{17}Br_2N_3O_4$.

Acetylderivat, $C_{11}H_{12}BrNO_3$, $NH(C_2H_3O) \cdot C_6H_3Br \cdot C_2H_4 \cdot COOH$, wird durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von p-Acetamidohydrozimmtsäure in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 159·5 bis 160·5° erhalten. Es ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, wenig in Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt es in Essigsäure und Bromamidohydrozimmtsäure.

p-Brom-m-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}BrNO_2$,

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (1) \\ NH_2\ (3) \\ Br\ (4) \end{matrix}$$

(296), entsteht durch Reduction von p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure in langen Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 117 bis 119°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Salze. Chlorhydrat, $C_9H_{10}BrNO_2 \cdot HCl$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Bariumsalz, $Ba(C_9H_9BrNO_2)_2$.

p-Brom-o-amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}BrNO_2$,

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (1) \\ NH_2\ (2) \\ Br\ (4) \end{matrix},$$

existirt nur als

Anhydrid, p-Bromhydrocarbostyril, C_9H_8BrNO, $C_6H_3Br{<}\begin{matrix} NH \\ C_2H_4 \end{matrix}{>}CO$; dasselbe wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure gewonnen (296). — Es bildet lange, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 178°, die leicht löslich sind in Alkohol, Benzol und Eisessig.

m-p-Diamidohydrozimmtsäure, $C_9H_{12}N_2O_2$,

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (1) \\ NH_2\ (3) \\ NH_2\ (4) \end{matrix}$$

(295), wird durch Reduction von m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure in dicken Krystallen vom Schmp. 142 bis 144° gewonnen. Dieselben halten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° abgeben. Sie ist in Alkalien und Säuren leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in Aether wenig löslich.

o-p-Diamidohydrozimmtsäure, $C_9H_{12}N_2O_2$,

$$C_6H_3{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH\ (1) \\ NH_2\ (2) \\ NH_2\ (4) \end{matrix},$$

existirt nur als

Anhydrid, Amidohydrocarbostyril, $C_9H_{10}N_2O$,

$$NH_2 \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} C_2H_4 \\ NH \end{matrix}{>}CO;$$

dieses wird aus Dinitrohydrozimmtsäure, Zinn und Salzsäure erhalten (335). — Es bildet lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen vom Schmp. 211°, ist leicht löslich

in siedendem Wasser, heissem Alkohol, weniger in Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff. Heisse Alkalien sind ohne Einwirkung. Brom in Eisessig erzeugt ein Monobromid, $C_9H_9BrN_2O$, in schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 218 bis 219°, und ein Dibromid, $C_9H_8Br_2N_2O$, in langen, platten Nadeln vom Schmp. 179°. Aethylnitrit bildet das Diazochlorid, $Cl \cdot N_2C_6H_3 <^{C_2H_4}_{NH}> CO$, in zackigen, gelben Blättchen.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$; feine Nadeln.

α-p-Diamidohydrozimmtsäure, p-Amidophenyl-α-Amidopropionsäure, p-Amidophenylalanin, $C_9H_{12}N_2O_2$, $C_6H_4 <^{NH_2}_{CH_2 \cdot CH(NH_2)CO_2H}$ + H_2O, wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Nitrophenylanalin oder auf p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure (336, 337) erhalten.

Darstellung. 50 Grm. Nitrophenylnitroakrylsäureester werden mit 500 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·1 übergossen und 250 Grm. Zinn eingetragen; nach erfolgter Lösung wird noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak neutralisirt. Man entzieht der Lösung mit Aether ein öliges Nebenprodukt und verdunstet sie dann über Sehwefelsäure.

Die α-p-Diamidohydrozimmtsäure krystallisirt aus Wasser in kurzen, stark glänzenden Prismen, die das Molekül Krystallwasser erst bei 140° abgeben; sie zersetzt sich beim Schmelzen. Sie löst sich, mit neutraler Reaction, in kaltem Wasser schwer, viel leichter in heissem, und ist in kaltem Alkohol und in Aether nicht löslich. Sie besitzt einen süssen Geschmack. Beim Kochen mit Alkalilaugen wird Ammoniak entbunden.

Behandelt man die Lösung des Chlorhydrates bei 0° mit 1 Mol. Natriumnitrit und kocht dann auf, so entsteht glatt Tyrosin, bei überschüssiger, salpetriger Säure wird neben Tyrosin noch Oxyphenylmilchsäure, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, gebildet.

Salze. Kupfersalz, $Cu(C_9H_{11}N_2O_2)_2$, bildet amethystfarbene Nädelchen, die in kaltem Alkohol unlöslich sind und von heissem Wasser viel mehr aufgenommen werden, wie von kaltem.

Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl$, kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

Sulfat, $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$, Nädelchen.

Chloroplatinat, $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet gelbe Krystallkrusten (aus Wasser); es ist in Wasser leicht löslich.

α-Benzoylamido-β-amidohydrozimmtsäure, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, $C_6H_5CH(NH_2) \cdot CH(NHC_7H_5O) \cdot COOH$, ist nur als

Anhydrid, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, $C_6H_5 \cdot CH(NH) \cdot CH(NH \cdot C_7H_5O) \cdot CO$, bekannt. Dasselbe entsteht, neben Benzamid und α-Benzoylamidozimmtsäure, beim Erhitzen von Benzoylimidozimmtsäure (s. o.) mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (329). — Es bildet Nadeln vom Schmp. 187°, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in Aether, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es zunächst in Ammoniak und Benzoyl-α-Amidozimmtsäure, die dann ihrerseits weiter in Benzoësäure und α-Amidozimmtsäure zerlegt wird.

o-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}N_2O_4$,

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \ (1) \\ NO_2 \ (2) \\ NH_2 \ (4) \end{cases},$$

entsteht durch Reduction von Dinitrohydrozimmtsäure mit Schwefelammonium (335). — Sie bildet chromrothe, breite Platten oder flache Nadeln (aus Wasser), die bei 137 bis 139° schmelzen und ziemlich leicht löslich sind in warmem Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Salpetrige Säure erzeugt α-Nitrohydrozimmtsäure.

m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}N_2O_4$,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\ (1)\\ NO_2\ (3)\\ NH_2\ (4)\end{cases}$$

(314), wird durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf m-Nitro-p-Acetamidohydrozimmtsäure erhalten. — Sie bildet orangerothe, kurze, dicke Prismen vom Schmp. 145°, ist löslich in Aether, warmem Alkohol und warmem Wasser, sowie in Eisessig; Benzol nimmt wenig, Schwefelkohlenstoff fast nichts davon auf. Von concentrirten Säuren wird sie gelöst, und aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. Aethylnitrit erzeugt m-Nitrohydrozimmtsäure.

m-Nitro-p-Acetamidohydrozimmtsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_5$,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\ (1)\\ NO_2\ (2)\\ NH(C_2H_3O)\ (4)\end{cases}$$

(314), wird durch Nitriren von p-Acetamidohydrozimmtsäure mittelst Kaliumnitrat und Schwefelsäure gewonnen.

Darstellung. Man trägt in kleinen Antheilen 0·5 Thle. fein geriebenen Kalisalpeter in die Lösung von 1 Thl. Acetamidohydrozimmtsäure in 10 Thln. Vitriolöl ein und giesst dann das Gemisch in das 10fache Volum Wasser.

Sie krystallisirt in langen, glänzenden, schwefelgelben Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 174°, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig schwer in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

p-Nitro-α-Amidohydrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-α-Amidopropionsäure, p-Nitrophenylalanin, $C_9H_{10}N_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdot CH(NH_2)COOH\ (1)\\ NO_2\ (4)\end{cases} + 1\tfrac{1}{2}H_2O,$$

wird durch Nitriren von Phenylalanin hergestellt (337).

Darstellung. In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 25 Grm. Phenylalanin in 75 Grm. Schwefelsäure lässt man 25 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·51 zutropfen. Nach 10 bis 15 Minuten giesst man die Mischung in $2\frac{1}{2}$ bis 3 Liter Wasser, filtrirt und neutralisirt in der Hitze mit Bleicarbonat. Die Lösung des Bleisalzes wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die Säure bildet stark glänzende Prismen (aus Wasser oder Ammoniak); verfilzte, wasserfreie Nadeln (aus Alkohol). Beim Erhitzen bräunt sie sich bei 220° und schäumt zwischen 240 und 245° auf. Sie ist leicht löslich in Ammoniak, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, nicht in Aether. Sie reagirt neutral und schmeckt bittersüss. Beim Kochen mit Kali wird Ammoniak entbunden. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht p-Nitrobenzoësäure.

Kupfersalz, $Cu(C_9H_9N_2O_4)_2 + 2H_2O$, ist ein grünlich-blauer, krystallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser abgiebt und dabei eine reine, blaue Farbe annimmt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O_4\cdot HCl$, bildet trimetrische Krystalle (aus 20proc. Salzsäure) ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter Salzsäure.

p-Nitro-β-Amidohydrozimmtsäure, p-Nitrophenyl-β-Amidopropionsäure, $C_{15}H_{14}N_2O_4$, $C_6H_4\begin{cases}CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH\ (1)\\ NO_2\ (4)\end{cases}$ (320),

wird beim Erwärmen einer absolut-alkoholischen Lösung von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit überschüssigem Anilin gebildet. — Sie krystallisirt aus Essigsäure in orangegelben Säulen vom Schmp. 120 bis 122°, ist leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, schwer in heissem Wasser und Ligroïn. Sie verbindet sich mit Basen und Säuren; die Säuresalze werden durch Wasser zerlegt.

Salze. Das Ammoniaksalz bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, die zwischen 150 und 156° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Der Aethylester, $C_{17}H_{18}N_2O_4$, $C_2H_5 \cdot C_{15}H_{13}N_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Würfeln vom Schmp. 78°.

Dinitroamidohydrozimmtsäure, $C_9H_9N_3O_6$, $NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_2H_4 \cdot COOH[C_2H_4:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5]$, entsteht beim Erhitzen von Dinitrohydrocumaräthylestersäure oder deren Ester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (338). — Sie bildet dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 194°, ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren und ist gegen heisse Salzsäure beständig. Kochende Kalilauge spaltet in Ammoniak und Dinitrohydrocumarsäure.

Salze. Ammoniaksalz, $NH_4 \cdot C_9H_8N_3O_6$, krystallisirt in glänzenden, rothgelben Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_8N_3O_6)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag; krystallisirt in breiten, goldgelben Blättern (aus heissem Wasser).

Methylester, $C_{10}H_{11}N_3O_6$, $CH_3 \cdot C_9H_8N_3O_6$, bildet stark glänzende, rothgelbe Blätter (aus wässrigem Alkohol) vom Schmp. 102°.

Aethylester, $C_{11}H_{13}N_3O_6$, $C_2H_5 \cdot C_9H_8N_3O_6$, krystallisirt in goldgelben Blättern vom Schmp. 95°.

o-Hydrazinhydrozimmtsäure, $C_9H_{12}N_2O_2$, $NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, existirt nur als Anhydrid und in Form von Salzen (339).

Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln einer Lösung von hydrazinzimmtsaurem Natrium mit Natriumamalgam in kleinen, in Wasser äusserst löslichen Krystallen, die FEHLING'sche Lösung in der Kälte reduciren. Durch Salzsäure fällt aus der Lösung das

Anhydrid, Amidohydrocarbostyril, $C_9H_{10}N_2O$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$, in Blättchen vom Schmp. 143°. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem, fast unlöslich in starkem Alkali. Verdünnte Salzsäure löst leicht unter Bildung des in feinen Prismen krystallisirenden Chorhydrats, $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$.

Die Lösung des Anhydrids ist ohne Einwirkung auf FEHLING'sche Lösung, reducirt aber Silberoxyd in der Hitze sehr energisch.

Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird auf Zusatz von Natriumnitrit Hydrocarbostyril gefällt.

Wird das Anhydrid mit Jodäthyl und Alkohol 12 Stunden auf 100° erhitzt, so geht es in

Amidoäthylhydrocarbostyril, $C_{11}H_{14}N_2O$, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\N(NH \cdot C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CO$, über; Krystalle (aus Wasser), die bei 74° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Wasser.

Aethylhydrazinhydrozimmtsäure, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, $NH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist ebenfalls nur in Salzen und als Anhydrid bekannt (339).

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, wird durch Abdampfen des Anhydrids mit concentrirter Salzsäure erhalten. Es bildet Blättchen (aus Alkohol-Aether),

die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die mit Kali übersättigte Lösung reducirt stark FEHLING'sche Lösung. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Ammoniak, Aethylhydrochinolin etc.

Das Anhydrid, Aethylhydrocarbostyril, $C_{11}H_{14}N_2O$,

$$C_6H_4\begin{cases} C_2H_4\cdot CO \\ N(C_2H_5)NH \end{cases},$$

entsteht beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure mit Zinkstaub bei 60 bis 70° (339); beim Erhitzen seines Chlorhydrates auf 150 bis 160°, sowie beim Verdampfen von Chlorhydratlösung mit Natriumacetat. — Es bildet lange Nadeln (aus siedendem Wasser), die bei 165·5° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren; ist leicht löslich in Alkohol und concentrirter Salz- und Schwefelsäure, schwer in Wasser und Aether, unlöslich in Alkalien.

m-Sulfohydrozimmtsäure, $C_9H_{10}SO_5$, $C_6H_4\begin{cases} HSO_3\ (1) \\ C_2H_4\cdot COOH\ (3) \end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf p-Brom-m-Sulfohydrozimmtsäure (s. u.) (340). — Sie geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Oxybenzoësäure über.

Das Bariumsalz, $Ba(C_9H_9SO_5)_2 + 5H_2O$, bildet kleine, tafelförmige, trikline Krystalle.

Phenylsulfopropionsäure, $C_9H_{10}SO_5$, $C_6H_5\cdot C_2H_3(HSO_3)COOH$, wird bei anhaltendem Kochen von Zimmtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit gebildet (341). — Sie stellt in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle dar, und ist gegen kochende, verdünnte Salz- und Schwefelsäure beständig. Concentrirte Salpetersäure nitrirt, Chromsäuremischung oxydirt langsam, kochende, concentrirte Kalilauge zerlegt in Schwefeldioxyd und Zimmtsäure.

Salze. Kaliumsalz, $K\cdot C_9H_9SO_5$, aus dem neutralen Salze und Essigsäure, krystallisirt in Nadeln, die sich beim Schmelzen zersetzen, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in 25·9 Thln. Wasser von 15° löslich sind.

Dikaliumsalz, $K_2\cdot C_9H_8SO_5$ (bei 120°), bildet Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Calciumsalz, $Ca(C_9H_8SO_5)$ (bei 120°) krystallisirt in in Wasser leicht löslichen Blättern.

Bariumsalz, $Ba\cdot C_9H_8SO_5 + H_2O$, bildet Krystallkrusten.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_9H_9SO_5 + H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Doppelsalz, $Zn\cdot C_9H_8SO_5 + K_2\cdot C_9H_8SO_5$, bildet Warzen.

Das Bleisalz ist pflasterartig.

Phenylsulfonbenzylessigsäure, $C_{15}H_{14}SO_4$, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot COOH$, entsteht als Aethylester, $C_2H_5\cdot C_{15}H_{13}SO_4$, wenn eine Lösung von Phenylsulfonessigsäureester, $C_6H_5SO_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, mit Natriumäthylat und darauf mit Benzylchlorid gekocht wird; derselbe bildet kurze Prismen (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 95 bis 96°. Er ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Alkoholische Natronlauge zerlegt ihn bei 100° in Zimmtsäure und Benzolsulfinsäure.

p-Brom-m-Sulfohydrozimmtsäure, $C_9H_9Br\cdot SO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$,

$$C_6H_3\begin{cases} C_2H_4\cdot COOH\ (1) \\ HSO_3\ (3) \\ Br\ (4) \end{cases} + 2\tfrac{1}{2}H_2O$$

(340), wird durch Eintragen von 1 Thl. p-Bromhydrozimmtsäure in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure bei höchstens 60° dargestellt. — Sie bildet rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure 2 Mol. Wasser verlieren.

Salze. Natriumsalz, $Na\cdot C_9H_8BrSO_5 + 3H_2O$.

Calciumsalz, $Ca(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$, bildet monokline Tafeln.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_9H_7BrSO_5 + 3H_2O$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

Bariumsalz, $Ba(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$, bildet trikline Krystalle.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_9H_7BrSO_5$.

o-Amidosulfohydrozimmtsäure-Anhydrid, Hydrocarbostyrilsulfosäure, $C_9H_9NSO_4$, wird aus Hydrocarbostyril und Vitriolöl auf dem Wasserbade (324) erhalten.

Das Bariumsalz, $Ba(C_9H_8NSO_4)_2$, (bei 130°) ist eine Krystallmasse, die in Wasser leicht, in Alkohol und Aether kaum löslich ist.

α-Amido-p-Sulfo-Hydrozimmtsäure, Phenylalanin-p-Sulfonsäure, $C_9H_{11}NSO_5 + 2H_2O$, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\nearrow CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH\,(1)\\ \searrow HSO_3\,(4)\end{smallmatrix}$ (337), wird durch Eintragen von 25 Grm. krystallisirter Schwefelsäure in eine Lösung von 20 Grm. Phenylalanin in 30 Grm. Vitriolöl und einstündiges Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade dargestellt. — Sie bildet kurze Prismen, die ziemlich löslich sind in Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol, nicht in Aether. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure.

Salze. Bariumsalz, $Ba(C_9H_{10}NSO_5)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in flachen, wasserlöslichen Prismen.

Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich.

Allozimmtsäure, $C_9H_8O_2$, $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot H\\ \vdots\\ COOH\cdot C\cdot H\end{matrix}$ (244, 245), wird aus den Cocanebenalkaloïden gewonnen; sie entsteht durch Behandeln von β-Bromzimmtsäure (246) und von Phenylpropiolsäurehydrobromid mit Zinkfeile und Alkohol (245); sowie durch Erhitzen von Benzalmalonsäure auf 195° (244).

Darstellung. 1. Aus Cocanabenalkaloïden (247, 248). Die sauren, wässrigen Lösungen, welche bei der Zersetzung der Cocanebenalkaloïde durch Salzsäure entstehen, werden nach dem Abfiltriren der unlöslich ausgeschiedenen Säuren mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein halböliges Säuregemisch, welches der Winterkälte ausgesetzt und dann abgesaugt wird. Der so gewonnene ölige Antheil enthält ca. 10% Allozimmtsäure neben einigen anderen Säuren und hauptsächlich Ester der Zimmtsäure, Allozimmtsäure etc.

Das Oel wird mit seinem 6- bis 8fachen Volum Ligroïn ausgeschüttelt, die klare Ligroïnlösung abgehoben, event. filtrirt und mit Anilin versetzt. Das Ganze erstarrt bald zu schönen, nadelförmigen Krystallen von allozimmtsaurem Anilin. Den Anilinzusatz unterbricht man, sobald eine abfiltrirte Probe mit Anilin keine krystallinische Abscheidung mehr giebt. Das abgeschiedene Salz wird auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Durch Zerlegen mit Salzsäure und Ausäthern wird dann die Allozimmtsäure gewonnen.

2. Aus Benzalmalonsäure: Benzalmalonsäure wird in Portionen von 20 bis 25 Grm. im Oelbade auf 195° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, was ca. 6 bis 8 Minuten dauert, worauf man mit Petroläther auskocht. Beim Erkalten des Auszuges krystallisirt Zimmtsäure und das Filtrat davon enthält die Allozimmtsäure.

Die Allozimmtsäure bildet Blättchen vom Schmp. 68°; ihre Krystallform ist monosymmetrisch. Ihre Verbrennungswärme ist zu 1047·5 Cal. (249) gefunden worden. Kalipermanganat oxydirt zu Benzaldehyd; Natriumamalgam reducirt zu Hydrozimmtsäure. Durch Einwirkung von Sonnenlicht, durch Destillation, sowie durch Jod in Schwefelkohlenstoff tritt Umlagerung zu Zimmtsäure ein; Brom in Schwefelkohlenstoff erzeugt Zimmtsäurebromid. Unter dem Einfluss von Schwefelsäure condensirt sie sich mit Phenolen (250); so bildet sie mit Phenol die Oxydiphenylpropionsäure, $C_{15}H_{14}O_3$ (Schmp. 151°), neben Phenylhydrocumarin, $C_{15}H_{12}O_2$; mit Resorcin wird Phenyloxyhydrocumarin, $C_{15}H_{12}O_3$, erhalten u. s. f.

Salze. Allozimmtsaures Silber, $Ag \cdot C_9H_7O_2$, ist ein weisser, lichtbeständiger Niederschlag.

Das Kalksalz, $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$, bildet farblose, wasserlösliche Nadeln, welche bei 90° das Krystallwaser verlieren und dabei zu einer glasig erstarrenden Masse schmelzen.

Allozimmtsäuremethylester, $C_9H_7O_2 \cdot CH_3$, wird aus dem Silbersalz durch 48stündiges Stehen mit einer ätherischen Jodmethyllösung als farbloses, stark lichtbrechendes, nach Kamillen riechendes Oel erhalten (251). Bei sehr langsamem Eintragen von überschüssigem Brom in den mit 15 Thln. trocknem Schwefelkohlenstoff verdünnten Ester entsteht

Allozimmtsäuremethylesterdibromid, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot CH_3$ (251, 252), in weissen, blumenkohlartigen Kryställchen (aus kochendem Petroläther) vom Schmp. 52 bis 53°. Es ist unlöslich in Alkali, reducirt nicht Kalipermanganat und entwickelt, über freier Flamme erhitzt, Brom. Durch Zinkspähne wird dem in Alkohol gelösten Ester das Brom entzogen.

Allozimmtsäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$ (253), wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Allozimmtsäure gewonnen.

Darstellung. 5 Thle. Allozimmtsäure werden mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade 10 Minuten lang gekocht, und hierauf das überschüssige Essigsäureanhydrid bei nicht über 100° verjagt. Man löst darauf in Aether und schüttelt mit Soda durch, um freie Allozimmtsäure zu entfernen. Beim Verdunsten des sorgfältig getrockneten Aethers bleibt das Allozimmtsäureanhydrid als ein auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel zurück. 20 Grm. Säure liefern 15 Grm. Anhydrid.

Allozimmtsäureanhydrid stellt ein Oel dar, welches durch alkoholisches Kali in Allozimmtsäure; beim Erhitzen, wie bei monatelangem Stehen im Exsiccator in Zimmtsäure übergeht.

Saures allozimmtsaures Anilin, $(C_9H_8O_2)_2C_6H_7N$, wird aus Allozimmtsäure und Anilin erhalten (s. o. Allozimmtsäuredarstellung), bildet Nadeln vom Schmp. 83° (251).

Saures allozimmtsaures p-Toluidin, $(C_9H_8O_2)_2 \cdot C_7H_9N$, bildet seideglänzende, farblose Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen.

Allozimmtsaures Phenylhydrazin, $C_6H_8O_2 \cdot C_6H_8N_2$, fällt beim Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten in benzolischer Lösung. Es bildet farblose Blättchen und Nadeln, die bei 74° schmelzen und aus heissem Benzol umkrystallisirbar sind (251).

Allozimmtsaures Tropin, $C_6H_8O_2 \cdot C_8H_{15}NO$, scheidet sich beim Vermischen ätherischer Lösungen äquimolekularer Mengen der Componenten zuerst milchig, dann ölig aus, um nach kurzer Zeit zu hübschen Krystallen zu erstarren, die neutral reagiren und bei 138° schmelzen.

Allocinnamylcocaïn, $C_{19}H_{23}NO_4$, $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$, wird dargestellt, indem man aus Allozimmtsäureanhydrid, Ecgonin und Wasser Allocinnamylecgonin darstellt und dieses durch Chlorwasserstoff in absolut methylalkoholischer Lösung methylirt.

Darstellung (252). 3 Thle. Allozimmtsäureanhydrid, 2 Thle. Ecgonin und 1 Thl. Wasser werden auf siedendem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Dies geschieht unter fortwährendem Rühren und Schütteln behufs Mischung der anfangs vorhandenen zwei Schichten, welche allmählich eine homogene, klare Flüssigkeit werden. Zur Entfernung des unverbrauchten Anhydrids und der freien Säure wird mit Aether ausgeschüttelt. Das in Aether unlöslich gebliebene Oel wird zur Entfernung freien Ecgonins mehrmals mit ganz kleinen Mengen Wasser behandelt.

Das so gewonnene Allocinnamylecgonin wird nun mit absolutem Methylalkohol aufgenommen und mit Salzsäuregas gesättigt, 36 Stunden stehen gelassen. Hierauf verjagt man schnell in der Wärme den Alkohol und die Salzsäure (oder giesst auf Eis aus), nimmt mit wenig Wasser auf filtrirt und fällt die Base mit Sodalösung.

Das Allocinnamylcocaïn ist ein Oel, welches durch wässrige Säuren in Ecgonin, Methylalkohol und Allozimmtsäure gespalten wird.

Chloroplatinat, $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein ledergelber Niederschlag.

Allo-β-Chlorzimmtsäure, $C_9H_7ClO_2$ (171), wird durch Addition von Chlorwasserstoff an Phenylpropiolsäure gewonnen. Schmp. 142°.

Allo-α-Chlorzimmtsäure, $C_9H_7ClO_2$, aus αβ-Phenyldichlorpropionsäure, schmilzt bei 111° (171).

Allozimmtsauredichlorid, $C_9H_8O_2Cl_2$, wird, neben Zimmtsäuredichlorid, durch Eintragen von Allozimmtsäure in das 1½fache des theoretischen Gewichts Chlor enthaltenden Schwefelkohlenstoff gewonnen (252). — Es wurde bisher nur als zähes Oel erhalten.

Allozimmtsäuredibromid, $C_9H_8N_2Br_2$ (252), wird durch Einwirkung von Brom auf Allozimmtsäure dargestellt.

Darstellung. 8 Grm. Säure, in 64 Grm. frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff gelöst, werden zu 24 Grm. reinem Brom in 50 Grm. Schwefelkohlenstoff im Laufe von 2 Stunden zugegeben; man lässt dann 20 Stunden stehen oder schüttelt einige Stunden. Das hierauf von Schwefelkohlenstoff und Bromüberschuss befreite (cf. 254) Produkt bildet eine weisse Krystallmasse und ist ein Gemenge von Zimmtsäure- und Allozimmtsäuredibromid; bei der Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff bleibt ersteres zurück.

Das Allozimmtsäuredibromid bildet weisse Nadeln vom Schmp. 91 bis 93°. Es ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich und wird aus letzterer Lösung durch Ligroïn gefällt. Es löst sich in nicht überschüssiger Soda klar; mit überschüssiger Soda, und beim Kochen mit Wasser wird Bromstyrol abgespalten. Durch Einleiten von Chlorwasserstoft in die methylalkoholische Lösung wird Allozimmtsäuremethylesterbromid (s. o.) gewonnen. Das Dibromid wird durch das Cinchonidinsalz in zwei optisch aktive Modifikationen gespalten; die bisher höchste beobachtete Polarisation der Linkssäure ist $[\alpha]_D = -83 \cdot 2°$.

Isozimmtsäure ist eine der Allozimmtsäure in allen Eigenschaften äusserst ähnliche Säure, welche im Storax und den Cocanebenalkaloïden aufgefunden (255), sowie aus β-Bromzimmtsäure (α-Bromisozimmtsäure?) (256) erhalten worden ist. Sie unterscheidet sich von der Allozimmtsäure durch den Schmelzpunkt und die Krystallform. Diese Differenz ist aber vielleicht auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen, so dass Isozimmtsäure und Allozimmtsäure identisch sein dürften (257).

Truxillsäure,*) Dizimmtsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, $(C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot COOH)_2$ (1), fand LIEBERMANN in zwei isomeren Modifikationen als Spaltungssäure eines amorphen Nebenalkaloids aus Cocablättern (2); jede derselben lässt sich in

*) 1) C. LIEBERMANN, Ber. 23, pag. 2516; DRORY, Dissert. Berlin 1889. 2) C. LIEBERMANN, Ber. 21, pag. 2342. 3) C. LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 124. 4) C. LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2245. 5) STOHMANN, Ber. 25, pag. 91. 6) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2241. 7) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2254. 8) LANGE, Ber. 27, pag. 1414. 9) DRORY, Ber. 22, pag. 2256. 10) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2249. 11) LIEBERMANN, Ber. 21, pag. 2347. 12) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 682. 13) LIEBEEMANN, Ber. 22, pag. 2248. 14) DRORY, Ber. 22, pag. 2261. 15) HERSTEIN, Ber. 22, pag. 2261. 16) LIEBERMANN u. SACHSE, Ber. 26, pag. 835. 17) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2245. 18) HOMANS, STELZNER u. SUCKOW, Ber. 24, pag. 2589. 19) LIEBERMANN u. BERGAMI, Ber. 22, pag. 783. 20) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 128.

eine neue isomere Säure überführen, so dass z. B. vier Truxillsäuren bekannt sind.

α-Truxillsäure wird leicht neben der β-Säure durch Spaltung des Alkaloids mit Salzsäure gewonnen, und durch Ueberführung in das lösliche Barytsalz von der Isomeren, die ein unlösliches Bariumsalz liefert, getrennt. Sie entsteht aus γ-Säure (s. o.) bei ½stündigem Erhitzen derselben auf 280° oder mit Salzsäure auf 175° (13) und von γ-Truxilläthylestersäure auf 320° (27).

Sie bildet kleine, farblose Nadeln (aus 50proc. Alkohol), die bei 274° schmelzen und in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwer, in heissem Eisessig leicht löslich sind. Sie geht bei der trocknen Destillation in Zimmtsäure über (3). Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei isomere Sulfosäuren; mit rauchender Schwefelsäure Truxon (s. u.). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 210° in γ-Truxillsäureanhydrid (4) über. Verbrennungswärme (5); Molekulargrösse (6). Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Kohlendioxyd und Benzoësäure (7); beim Schmelzen mit Kali entsteht unter Wasserstoffentwicklung hauptsächlich Essigsäure und Benzoësäure (10).

Salze. Saures Silbersalz, $C_{16}H_{14}<^{COOAg}_{COOH}$, wird erhalten, wenn zu einer noch nicht völlig erkalteten, concentrirten Lösung von α-Truxillsäure in 90proc. Alkohol etwas mehr, als die berechnete Menge Silbernitrat, gleichfalls in 90proc. Alkohol gelöst, unter Umschütteln zugesetzt wird. Es fällt nach 15 bis 20 Minuten in in Wasser und Alkohol fast unlöslichen Flocken aus; es ist wenig lichtempfindlich (8).

Neutrales Silbersalz, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag (9).

Bariumsalz, $C_{18}H_{14}O_4 \cdot Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse, farblose, säulenförmige Krystalle, die an der Luft rasch verwittern, alles Wasser aber erst gegen 200° abgeben (9).

Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_4 \cdot Ca + H_2O$, ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich, als in kaltem.

Natriumsalz, $C_{18}H_{14}O_4 \cdot Na_2 + 10H_2O$, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, verwitternden Prismen.

α-Truxillmethylestersäure, $C_{16}H_{14}<^{COOCH_3}_{COOH}$, entsteht aus dem sauren Silbersalz und Jodmethyl bei Zimmertemperatur. — Sie bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 195°, die in Benzol und kalter Sodalösung löslich sind. Liefert ein Silbersalz, $C_{16}H_{14}<^{COO \cdot CH_3}_{COO \cdot Ag}$, in weissen Flocken (8).

α-Truxillsäuremethylester, $C_{16}H_{14}<^{COO \cdot CH_3}_{COO \cdot CH_3}$, entsteht durch Behandeln der Säure mit einer methylalkoholischen Salzsäure in Nadeln und Blättchen vom Schmp. 174°, die fast unzersetzt bei 330° destilliren. Dissociirt in Anthracendampf (11).

α-Truxillsäure-Aethylester, $C_{16}H_{14}<^{COO \cdot C_2H_5}_{COO \cdot C_2H_5}$, bildet Nadeln vom Schmp. 146° (11).

---

21) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2255. 22) FOCK, Ber. 22, pag. 2248. 23) HERSTEIN, Ber. 22, pag. 2264. 24) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 127. 25) LIEBERMANN u. DRORY, Ber. 22, pag. 2243. 26) DRORY, Ber. 22, pag. 2260. 27) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2247. 28) HOMANS, Dissertation Berlin 1890. 29) HESSE, Ann. Chem. 271, pag. 180. 30) LIEBERMANN u. BERGAMI, Ber. 22, pag. 784. 31) LIEBERMANN u. BERGAMI, Ber. 23, pag 319. 32) HAUSMANN, Ber. 22, pag. 2023. 33) KIPPING, Chem. Soc. Proc. 1892, pag. 107; cf. LIEBERMANN, Ber. 27, pag. 1416. 34) LIEBERMANN, Ber. 22, pag. 2252. 35) ERLENMEYER, Ber. 11, pag. 150.

α-Truxillsäure-Amylester, $C_{16}H_{14}<{COO\cdot C_5H_{11} \atop COO\cdot C_5H_{11}}$ (6), entsteht bei 5- bis 6stündigem Erhitzen im Wasserbade von α-Truxillsäure mit mit Chlorwasserstoff gesättigtem Gährungsamylalkohol. — Es bildet zugespitzte Säulen (aus Aceton) vom Schmp. 83°.

α-Truxillsäurechlorid, $C_{16}H_{14}<{COCl \atop COCl}$ (12), wird durch halbstündiges Erhitzen im Wasserbade von α-Truxillsäure mit Phosphorpentachlorid gewonnen; es hält Krystallbenzol, das es über Schwefelsäure und Paraffin abgiebt und schmilzt darnach bei 125°. Wird durch heisses Wasser und alkalische Flüssigkeiten unter Regenerirung der Säure zersetzt. Beim Behandeln mit Natriummethylat in Methylalkohol entsteht der Methylester (13).

α-Truxillsäureamid, $C_{18}H_{14}O_2(NH_2)_2$, wird durch Sättigen der Lösung des Chlorides in Benzol mit Ammoniakgas gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol und Wasser in feinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 265°. Es ist in heissem und kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem Wasser nur sehr wenig, in Eisessig äusserst löslich. Auch Salzsäure nimmt es in der Wärme auf und lässt es beim Erkalten unverändert auskrystallisiren (14).

α-Truxillsäurediphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$, entsteht beim Erwärmen von α-Truxillsäure mit Phenylhydrazid und bleibt beim Auskochen mit Alkohol zurück. Es bildet weisse Nadeln (aus siedendem Phenol) vom Schmp. 320°; ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Sodalösung unlöslich. Wird durch Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure rothviolett gefärbt (8).

α-Truxillpiperidsäure, $C_{23}H_{25}NO_3$, $C_{16}H_{14}<{COOH \atop CO\cdot NC_5H_{10}}$, wird erhalten (15), indem man α-Truxillsäure-Anhydrid mit 2 Mol. Piperidin innig mengt, und die Lösung des so entstehenden α-truxillpiperididsauren Piperidins in verdünntem Alkohol oder in Wasser mit Salzsäure fällt. — Sie bildet ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Krystallpulver vom Schmp. 250°.

Der Methylester krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmp. 151°.

α-Truxillpiperidid, $C_{28}H_{34}N_2O_2$, $C_{16}H_{14}<{CO\cdot NC_5H_{10} \atop CO\cdot NC_5H_{10}}$, wird erhalten durch Zutröpfeln der berechneten Menge Piperidin zu in Benzol gelöstem α-Truxillsäurechlorid. — Es ist ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 259°, ist gegen heisse Alkalien beständig; zerlegt sich aber beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° im Piperidinichlorhydrat und α-Truxillsäure.

α-Truxillsäure-Anhydrid, $(C_{36}H_{30}O_7)_3$(?) (16), entsteht durch Kochen von α-truxillsaurem Natron mit einer Lösung von α-Truxillsäurechlorid (12), sowie beim Erhitzen von α-Truxillsäure mit Essigsäure-Anhydrid auf 150° (17). —

Es bildet, trocken, ein kreideähnliches Pulver, das durch Alkalien in α-Truxillsäure, durch Methylalkohol und Salzsäure in α-Truxillsäuremethylester übergeführt wird. Geht beim Erhitzen auf 200°, sowie mit Essigsäureanhydrid auf 210° in γ-Truxillsäureanhydrid über.

Nitro-α-Truxillsäure, $C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$, $[C_9H_7(NO_2)O_2]_2$, entsteht in zwei isomeren Modifikationen beim Auflösen von α-Truxillsäure in möglichst wenig rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52. Die eine derselben (b) scheidet sich nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit allmählich als weisser, körniger Niederschlag aus; die zweite (a) wird aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt (18).

a-Nitro-α-Truxillsäure bildet kleine, bei 228 bis 229° schmelzende Prismen, die in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich sind. Ihre Lösung in Soda wird von Kaliumpermanganat nicht angegriffen; ihre Salze krystallisiren nicht.

Aethylester, $C_{18}H_{12}(NO_2)_2 \cdot O_4 \cdot (C_2H_5)_2$, bildet aus Alkohol gelbe Nädelchen vom Schmp. 138°.

b-Nitro-α-Truxillsäure schmilzt unter Zersetzung bei 290°. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich. Sie reducirt Kaliumpermanganat nicht.

Salze. Silbersalz, $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4 \cdot Ag_2$, ist ein weisser, feinkörniger Niederschlag. Das Bariumsalz, $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4Ba + H_2O$, bildet hellgelbliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

a-Amido-α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}N_2O_4$, $C_{18}H_{14}(NH_2)_2O_4$, wird aus dem Chlorhydrat durch Natriumacetat gefällt. — Sie bildet silberglänzende Blättchen (18)

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2O_4 \cdot 2HCl$, krystallisirt in sehr leicht löslichen Nadeln.

b-Amido-α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}N_2O_4$, $C_{18}H_{14}(NH_2)_2O_4$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln (18).

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2O_4 \cdot 2HCl$, bildet Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind, als die der vorigen Säure. Auf Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure zu seiner wässrigen Lösung fällt das Sulfat in hübschen, schwer löslichen Nadeln aus.

b-Diazo-α-Truxillsäurenitrat, $C_{18}H_{24}N_6O_{10}$, $C_{18}H_{14}N_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot O_4$, entsteht, wenn man 5 Grm. Amidosäurechlorhydrat in wenig Wasser löst und unter Eiskühlung mit 5 Cbcm. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew. und dann mit 1·84 Grm. Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich in schwach gelb gefärbten Nädelchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und auf dem Platinblech beim Erhitzen schwach verpuffen (18).

b-Oxy-α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_6$, $\left[C_6H_4{<}{OH \atop C_2H_2 \cdot COOH}\right]_2$ (18), erhält man am besten, indem man krystallisirtes Amidosäurechlorhydrat in concentrirter Schwefelsäure löst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt uud unter guter Kühlung vorsichtig mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, worauf man zum Sieden erhitzt. Die Säure scheidet sich dann, schwach gelb gefärbt, ab. — Sie bildet farblose, krystallinische Flocken (aus Alkohol), die bei 360° noch nicht schmelzen und von Sodalösung leicht aufgenommen werden.

Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_6Ca$.

b-Acetyloxy-α-Truxillsäure, $C_{22}H_{20}O_8$, $C_{18}H_{14}(OC_2H_3O)_2O_4$, aus der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt aus Eisessig in büschelförmig vereinigten Nadeln von Schmp. 244° (18).

Oxy-α-Truxillsäure, $\left[C_6H_4{<}{OH\,(1) \atop C_2H_2 \cdot COOH\,(4)}\right]_2$ (19), wird erhalten, wenn man fein gepulvertes α-sulfotruxillsaures Natrium auf einmal in das 4- bis 5fache Gewicht schmelzenden Kalis einträgt und so hoch erhitzt, dass die Masse hellgelb wird. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn das anfängliche Schäumen aufhört und die Masse ruhig fliesst. Aus der angesäuerten Lösung der Schmelze wird die Oxysäure mit Aether ausgeschüttelt. — Sie bildet farblose, glasglänzende Prismen

(aus Wasser), die bei 273° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich. Eisenchlorid färbt ihre Lösung nicht violett, nach einiger Zeit entsteht ein gelber Niederschlag.

Salze. Das Bariumsalz ist in Wasser löslich; Silber- und Bleisalz stellen weisse, pulvrige Niederschläge dar.

α-Truxillsulfonsäure, $C_{18}H_{14}S_2O_{10}$, $C_{18}H_{12}(HSO_3)_2O_4$, entsteht in zwei isomeren Formen bei 3stündigem Erhitzen von α-Truxillsäure mit dem 8- bis 10fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure auf 80° (20). Wird das Reactionsprodukt mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt und dann auf dem Wasserbade eingedampft, so krystallisirt die eine (a) nach dem Erkalten bei längerem Stehen in feinen Nädelchen aus, während die andere (b) in Lösung bleibt.

a-α-Truxillsulfonsäure reducirt Kaliumpermanganat nicht; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° geht sie in die b-Säure über. Liefert bei der Kalischmelze p-Oxybenzoësäure.

Das Bariumsalz, $C_{18}H_{12}S_2O_{10}\cdot Ba + 2H_2O$ (bei 120°), ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem aber schwer löslich. Es ist ein krystallinisches Pulver, das das Krystallwasser erst bei 160° abgiebt.

Die b-α-Truxillsulfonsäure reducirt schon in der Kälte, sehr stark beim Erwärmen Kaliumpermanganat. Ihr

Bariumsalz, $C_{18}H_{12}S_2O_{10}\cdot Ba + 2H_2O$ (bei 120°), ist in heissem und kaltem Wasser leicht löslich.

β-Truxillsäure, $\begin{matrix} C_6H_5 - CH - CH - COOH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\;\; | \\ C_6H_5 - CH - CH - COOH \end{matrix}$ (21) (Darstellung s. bei α-Truxillsäure), krystallisirt weniger gut, als die α-Säure; sie schmilzt bei 206° Bei der trocknen Destillation entsteht neben Zimmtsäure in relativ grosser Menge Distyrol (21). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehen Benzoësäure und Benzil (21). Beim Schmelzen mit Kali entsteht δ-Truxillsäure (10). Sie bildet ein inneres Anhydrid (16). Verbrennungswärme (5).

Salze (11). Silbersalz, $C_{18}H_{14}O_4\cdot Ag_2$.

Bariumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2H_2O$ (9), fällt bei Anwendung heisser, sehr verdünnter Lösungen in kleinen, dünnen, farblosen Prismen, die sich zu Blättchen zusammenlagern. Sehr wenig löslich.

Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3H_2O$, bildet kleine, weisse Krystallblättchen, die in Wasser unlöslich sind.

Natriumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus 94proc. Alkohol in sehr feinen farblosen Nadeln, die über Schwefelsäure verwittern.

β-Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, bildet monosymmetrische (21) Krystalle vom Schmp. 76° (11) und ist in Alkohol und Aether äusserst löslich.

β-Truxillsäureäthylester, $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, stellt Krystalle vom Schmp. 47° dar (16).

β-Truxillsäurechlorid, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure gewonnen. — Es bildet durchsichtige Prismen vom Schmp. 96°, die leicht löslich sind in Chloroform, Benzol und Aether, schwer in Petroläther (14).

β-Truxillsäureanil, $C_{16}N_{14}{<}^{CO}_{CO}{>}NC_6H_5$, wird durch kurzes Kochen

von β-Truxillsäureanhydrid mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin dargestellt. — Es bildet feine, farblose Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 180°. Wird von verdünntem, wässrigem Alkali nicht gelöst, von kochendem, alkoholischem Kali in die Componenten gespalten (16).

β-Truxillanilidsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO\cdot NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$, wird erhalten, wenn man zu einer kalten, concentrirten Lösung des Anils in Alkohol alkoholisches Kali in der Kälte zufügt und nach eingetretener Lösung mit Salzsäure fällt. Sie schmilzt bei 197° und wird von kaltem Barytwasser zum Barytsalze, $(C_{24}H_{20}NO_3)_2Ba$, gelöst (16).

β-Truxillsäurephenylhydrazid,

$$C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\cdot NHC_6H_5 \text{ oder } C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CO\cdot NC_6H_5\end{matrix},$$

entsteht durch Erwärmen von β-Truxillsäure mit Phenylhydrazin und Eisessig. — Es bildet wasserhelle Krystalle (aus Eisessig) vom Schmp. 218°.

β-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}COOH\\CO\cdot NC_5H_{10}\end{matrix}$, wird aus β-Truxillsäureanhydrid und Piperidin dargestellt (23). Sie bildet in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 224°.

β-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO\cdot NC_5H_{10}\\CO\cdot NC_5H_{10}\end{matrix}$, aus β-Truxillsäurechlorid in Benzol und der berechneten Menge Piperidin gewonnen, bildet Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 180°. Wird schon durch sehr verdünnte Säure bei 120° in Piperidin und β-Truxillsäure zerlegt.

β-Truxillfluoresceïn(hydrat), $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}C[C_6H_3(OH)_2]_2\\ >O\\ O\end{matrix}$, wird durch Erhitzen von β-Truxillsäure oder besser ihres Anhydrides mit Resorcin auf 240° erhalten. — Es ist ein amorphes, braunrothes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in allen alkalischen Flüssigkeiten mit starker Fluorescenz löst. Die Lösung in Alkohol reagirt schwach sauer auf Lackmus (16).

β-Truxillsäureanhydrid (16), $C_{18}H_{14}O_3$, entsteht beim Erhitzen von β-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210°, sowie durch Einwirkung von β-truxillsaurem Natrium auf β-Truxillsäurechlorid (15).

Das aus β-Truxillsäure, Natriumacetat und Acetanhydrid dargestellte β-Truxillsäureanhydrid wird zweckmässig in der Weise auf die reine Verbindung verarbeitet, dass man das Reactionsgemisch in kalt gehaltene, überschüssige Sodalösung einträgt und unter Abkühlung so lange schüttelt, bis das Anhydrid als lockeres Pulver hinterbleibt. Dies wird schnell mit Wasser ausgewaschen, auf Porcellan trocken gesaugt, in kaltem Benzol gelöst, vom Rückstande abfiltrirt und mit Ligroïn gefällt. Man erzielt so nahe die Hälfte der Säure an Anhydrid; der Rest der β-Säure lässt sich als solche wiedergewinnen (16).

Das Anhydrid bildet rhombische Kryställchen vom Schmp. 116°; es wird durch Lösen in Alkali in die Säure zurückverwandelt. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° nur wenig und erfährt dabei keine Umwandlung (13).

Nitro-β-Truxillsäure, $C_{18}H_{14}N_2O_8$, wird durch Auflösen von β-Truxillsäure in rauchender Salpetersäure dargestellt. — Sie scheidet sich beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser ölig aus und ist nur schwierig durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 90 proc. Alkohol zu reinigen. Schmp. 216°. Leicht in Aether, Eisessig, Chloroform, schwer in heissem Benzol löslich. Reducirt nicht Kaliumpermanganat (18).

β-Sulfotruxillsäure, $C_{18}H_{12}S_2O_{10}$, $C_{18}H_{10}(HSO_3)_2O_4$, wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf β-Truxillsäure erhalten. — Sie reducirt in der Kälte nicht, in der Wärme langsam Permanganat; bei der Kalischmelze liefert sie ziemlich glatt p-Oxybenzoësäure (19).

Bariumsalz, $C_{18}H_{10}S_2O_{10}Ba$.

γ-Truxillsäure entsteht beim Erwärmen von α-Truxillsäureanhydrid mit Alkali, sowie mit Salzsäure bei 160° (24). — Sie bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 228° schmelzen und in heissem Wasser sehr wenig, in Aether leicht löslich sind. Bei der Destillation geht sie in Zimmtsäure über. Kaliumpermanganat oxydirt zu Kohlendioxyd und Benzoësäure. Geht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Distyroldisulfosäure (8) über. Wandelt sich bei ½ stündigem Erhitzen auf 280° in α-Säure um; ebenso bei 2stündiger Einwirkung von Salzsäure bei 175°.

Salze. Saures γ-truxillsaures Silber, $C_{16}H_{14}<^{COOH}_{COOAg}$, wird wie das entsprechende Salz der α-Säure dargestellt; es ist lichtempfindlicher als jenes (8).

γ-truxillsaures Silber, $C_{16}H_{14}<^{COOAg}_{COOAg}$ (9), ist ein krystallinischer Niederschlag; hygroskopisch.

γ-truxillsaures Barium, $C_{16}H_{14}<^{COO}_{COO}>Ba + 11H_2O$, bildet grosse, monokline Krystalle des monosymmetrischen Systems.

γ-truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Fällen einer concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol und Trocknen des krystallinischen Niederschlags im Exsiccator als weisses, mikroskrystallinisches Pulver erhalten. Ein zweites

Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Eindunsten der wässrigen Lösung in grossen, farblosen, stark glänzenden, monoklinen Krystallen von kurzprismatischem Habitus erhalten, die an der Luft allmählich verwittern (9).

γ-Truxillmethylestersäure, $C_{16}H_{14}<^{COOCH_3}_{COOH}$, aus dem sauren Silbersalz und Jodmethyl, bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 180°; sie ist löslich in Soda und Benzol (8).

Silbersalz, $C_{16}H_{14}<^{COOCH_3}_{COOAg}$, ist eine weisse, wenig lichtempfindliche, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Substanz.

γ-Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$ (3), wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Er bildet (aus verdünntem Methylalkohol) glänzende Nadeln, die auch in kaltem Methylalkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind.

γ-Truxillsäureäthylestersäure, $C_{16}H_{14}<^{COOH}_{COOC_2H_5}$ (25), entsteht neben dem neutralen Ester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure und wird dem Gemisch durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. — Sie bildet bei 171 bis 172° schmelzende, feine, glasglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 320° in α-Truxillsäure und α-Truxillsäureester (27).

Salze. Kaliumsalz bildet Nadeln.

Silbersalz, $C_{16}H_{14}<^{COO\cdot C_2H_5}_{COO\cdot Ag}$, ist ein feinflockiger, weisser Niederschlag.

γ-Truxillsäureäthylester, $C_{16}H_{14}<^{COO\cdot C_2H_5}_{COO\cdot C_2H_5}$, bildet sehr feine, weisse, seideglänzende, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 98° (26) und ist un-

gemein leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, schwer in Petroläther.

γ-Truxillsäurechlorid, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot Cl\\CO\cdot Cl\end{smallmatrix}$, krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 140° (12).

γ-Truxillanilidsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\COOH\end{smallmatrix}$ (16), entsteht beim Kochen von γ-Truxillsäureanhydrid mit Anilin. — Sie bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 220°.

γ-Truxillsäureanilid, $C_{16}H_{14}(CO\cdot NHC_6H_5)_2$, entsteht neben der vorigen. — Nadeln vom Schmp. 255°.

γ-Truxilltoluididsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$, entsteht bei 2- bis 3stündigem Erhitzen von γ-Truxillsäureanhydrid mit der berechneten Menge p-Toluidin auf 190 bis 195° (8). — Sie bildet (aus verdünntem Alkohol) weisse, nadelförmige Krystalle, die bei 268° schmelzen. Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich (Trennung von γ-Truxillsäure).

γ-Truxillsäureditoluidid, $C_{16}H_{14}(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$, entsteht bei einem bedeutenden Ueberschuss von p-Toluidin. — Nadeln vom Schmp. 289° (8).

γ-Truxillsäurephenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO)_2N\cdot NHC_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von γ-Truxillsäureanhydrid mit wenig Phenylhydrazin unterhalb 150°. — Schmp. 249°. Unlöslich in Alkalien (8).

γ-Truxillsäurediphenylhydrazid, $C_{16}H_{14}(CO\cdot NH\cdot NHC_6H_5)_2$, wird durch längeres Erhitzen von γ-Truxillsäure mit Phenylhydrazin auf dem Sandbade dargestellt — Es schmilzt bei 305°; ist in Alkohol, Eisessig, Benzol und Sodalösung nicht, in Aceton und Phenol schwer löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchloridlösung giebt es eine tief violette Färbung (8).

γ-Truxillpiperidinsaures Piperidin, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}COOH\cdot HNC_5H_{10}\\CONC_5H_{10}\end{smallmatrix}$, wird durch inniges Mischen von γ-Truxillsäureanhydrid mit 2 Mol. Piperidin dargestellt. — Es krystallisirt aus Alkohol mit $3H_2O$ in glashellen Tafeln vom Schmp. 218°. Versetzt man seine wässrige oder alkoholische Lösung mit Salz säure, so fällt

γ-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}COOH\\CO\cdot NC_5H_{10}\end{smallmatrix}$, in glänzend weissen Blättchen aus, die bei 261° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Aether und Alkalicarbonaten, leicht löslich in heissem Alkohol und freien Basen (15).

γ-Truxillpiperididsäuremethylester, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot OCH_3\\CO\cdot NC_5H_{10}\end{smallmatrix}$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die concentrirte methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen. — Er bildet Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 201° und ist in Alkali nicht, in warmer Salzsäure leicht löslich (15). Beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 auf 175° entsteht α-Truxillsäure.

γ-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\cdot NC_5H_{10}\\CO\cdot NC_5H_{10}\end{smallmatrix}$, aus dem γ-Truxillsäurechlorid in Benzol und der berechneten Menge Piperidin, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmp. 248°. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 175° Piperidinchlorhydrat und α-Truxillsäure (15).

γ-Truxillsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$ (16, 28), entsteht beim Erhitzen von α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210°; sowie von α-Truxillsäure

anhydrid auf 200° (4). — Schmp. 191°; wird leicht zu γ-Truxillsäure verseift; es ist gegen Hitze ziemlich beständig und wird auch durch mehrstündiges Erhitzen mit salzsäurehaltigem Essigsäureanhydrid auf 200° nicht verändert. Durch Methylalkohol entsteht bei 160° γ-Truxillsäure und γ-Truxillsäureester (10).

Nitro-γ-Truxillsäure, $C_{18}H_{14}N_2O_8$, $C_{18}H_{14}(NO_2)_2O_4$, wird durch Auflösen der γ-Säure in rauchender Salpetersäure erhalten. — Sie bildet kleine Prismen vom Schmp. 293°, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol nicht löslich. Ihre Lösung in Soda reducirt Kaliumpermanganat erst nach längerer Zeit (18).

δ-Truxillsäure wird durch Schmelzen von β-Truxillsäure mit Kali (10), sowie aus Isococasäure bei der Kalischmelze (29) gewonnen.

Darstellung. Man erhitzt β-Truxillsäure mit 4 bis 5 Thln. geschmolzenem Kali so lange, bis die braun gewordene Masse ruhig fliesst. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, wonach sich in einiger Zeit eine harzige Säure abscheidet, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die δ-Truxillsäure bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 174°. Sie st in heissem Wasser und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich. Sie wird von Kaliumpermanganat in der Kälte erst allmählich angegriffen; bei der trocknen Destillation entsteht Zimmtsäure. Liefert ein Dinitroprodukt vom Schmp. 226°.

Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Chlorcalcium und Barytwasser.

Versetzt man eine concentrirte Lösung der Säure in Ammoniak mit concentrirter Chlorcalciumlösung, so fällt sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Wendet man aber verdünnte Lösungen an, so krystallisirt das Calciumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ca$ (bei 160°), ganz allmählich in rosettenförmigen Nadeln aus und ist dann auch beim Kochen in Wasser nicht mehr löslich.

Von Barytwasser wird die Säure vollständig aufgenommen; mitunter fällt das Bariumsalz, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 4H_2O$ (29), nach kurzer Zeit plötzlich aus; gewöhnlich aber krystallisirt es allmählich in wasserklaren Prismen.

Der Methylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, krystallisirt in glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 77°; er ist in Alkohol, Benzol und Ligroïn leicht löslich.

Kupfersalz, $C_{18}H_{14}O_4Cu + 2H_2O$ (29).

Silbersalz, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ (29).

Truxon, $(C_9H_6O)_n$ (30), (n = 3?) (31, 32) wird erhalten, wenn man 1 Thl. α-Truxillsäure in ihr zwanzigfaches Gewicht rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1·94) ohne Abkühlung einträgt und nach eingetretener Lösung in Wasser giesst.

Das Truxon sublimirt in Blättchen vom Schmp. 289°; es ist in Wasser, Säuren und Basen unlöslich und wird von den üblichen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen. Es ist sehr beständig. In Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. löst es sich beim Kochen unverändert auf und krystallisirt beim Erkalten in höchst charakteristischen, glänzenden Nadeln, die durch Waschen mit Wasser undurchsichtig werden. Es liefert in der Kalischmelze Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon (31).

Truxonchlorid, $(C_9H_6Cl_2)_n$, entsteht aus Truxon und Phosphorpentachlorid; es bildet glänzende Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 178°. Es ist in Benzol, Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich (30).

Truxonanilid, $(C_9H_6NC_6H_5)_n$, wird durch Kochen von 1 Thl. Truxon, 1 Thl. Anilin und 8 Thln. Eisessig gewonnen. — Gelbliche Nädelchen, die bei

270° unter Zersetzung schmelzen; es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sehr wenig, in Xylol und Cumol leichter löslich (30).

Truxonphenylhydrazid, $(C_9H_6N_2HC_6H_5)_n$, krystallisirt in gelblichen Nädelchen, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen (30).

Truxonoximanhydrid wird durch Kochen von Truxon mit Hydroxylamin und Eisessig erhalten. Dasselbe bildet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid

Acetyltruxonoxim, $(C_9H_6 \cdot NO \cdot C_2H_3O)_n$, in Nadeln vom Schmp. 261° (31).

Truxen, $(C_9H_6)_n$, wird erhalten durch Reduction von Truxon mit Jodwasserstoff und Phosphor (30, 31); aus α-Hydrindon und concentrirter Salzsäure (32); sowie aus Phenylpropionsäure und Hydrindon (33).

Das Truxen bildet gelbliche Nädelchen oder Blättchen, die bei 365 bis 368° schmelzen. Es ist löslich in Chloroform, Cumol und Anilin. Durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht Tribenzoylenbenzol. Concentrirte Salpetersäure greift den Kohlenwasserstoff nur wenig an; concentrirte Schwefelsäure färbt den Kohlenwasserstoff blau.

Polyzimmtsäure, $(C_6H_5CH = CH \cdot COOH)_x$, wird durch zwölfstündiges Erhitzen des Aethylesters mit Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 auf 200 bis 220° als amorphe, hornartige, unlösliche Masse gewonnen (34).

Polyzimmtsäureäthylester, $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO_2H_5)_x$, entsteht allmählich beim Aufbewahren von Zimmtsäureäthylester, in dem er sich gallertartig ausscheidet. Er ist unlöslich und unschmelzbar und liefert bei der trocknen Destillation Zimmtsäureester und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf höhere Temperatur Zimmtsäure (34, 35).

Nachtrag.*)

Phenylacetylen (dieses Handwörterb. 1, pag. 56), C_8H_6, $C_6H_5 \cdot C:CH$, entsteht beim Erhitzen von Styrolbromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, oder des Chlorids $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (3) mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° (1, 2, 4); sowie beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Wasser auf 120° oder beim Glühen von phenylpropiolsaurem Barium (4).

Darstellung. 1. Durch Destillation des Chlorids, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, über schwach rothglühendem Natronkalk im Vacuum (5, 6).

2. Durch trockne Destillation von Phenylpropiolsäure mit 2 Thln. wasserfreien Phenols (2).

Das Phenylacetylen ist eine bei 139 bis 140°; 141·6° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·94658 bei 0°; 0·9295 bei 20°/4°. Das Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1{\cdot}54160$ (7). Ausdehnung (8). Es liefert Metallderivate und verbindet sich direkt mit 4 At. Brom. Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure ver-

*) 1) Friedel und Balsohn, Bull. soc. chim. 35, pag. 55. 2) Hollmann, Ber. 20, pag. 3081. 3) Friedel, Zeitschr. f. Chem. 1869. pag. 124. 4) Glaser, Ann. Chem. 154, pag. 155. 5) Morgan, Jahresber. Chem. 1876. pag. 398. 6) Peratoner, Gazz. chim. ital. 22, (2), pag. 67. 7) Brühl, Ann. Chem. 235, pag. 13. 8) Wegner, Ann. Chem. 221, pag. 70. 9) Aronstein und Hollemann, Ber. 22, pag. 1184. 10) Liebermann und Damerow, Ber. 25, pag. 1098. 11) Liebermann und Sachse, Ber. 24, pag. 4115. 12) Peratoner, Gazz. chim. ital. 22 (2), pag. 86 und 94; Ber. 26, pag. 19 und 20 Ref. 13) Baeyer, Ber. 13, pag. 2259. 14) Baeyer und Landsberg, Ber. 15, pag. 214. 15) Baeyer, Ber. 15, pag. 51. 16) Drewsen, Ann. Chem. 212, pag. 158. 17) C. Müller, Ann. Chem. 212, pag. 133. 18) Koerner, Ber. 21, pag. 276. 19) Aronheim, Ann. Chem. 171, pag. 231. 20) Baeyer und Landsberg, Ber. 15, pag. 57.

harzen; wasserhaltige Schwefelsäure erzeugt Acetophenon; Zinkstaub und Essigsäure reduciren zu Styrol (9).

Metallverbindungen. Phenylacethylennatrium, C_8H_5Na, wird durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von 1 Vol. Phenylacetylen in 10 Vol. Aether als weisses Pulver erhalten, das sich an der Luft entzündet, mit Wasser in Natron und Phenylacetylen zerfällt und sich mit Kohlendioxyd direkt zu Phenylpropiolsäure verbindet.

Kupferverbindung, $Cu_2(C_8H_5)_2$, fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetylen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als hellgelber, flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft und beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak in Diacetenylphenyl, $C_{19}H_{10}$, übergeht.

Phenylacetylensilber, $Ag \cdot C_8H_5$, ist ein weisser, gallertartiger, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag, der oberhalb 100° verpufft.

Die Doppelverbindung, AgC_8H_5, $AgNO_3$ (10), fällt amorph, geht aber unter Alkohol in Nädelchen über.

Jodphenylacetylen, C_8H_5J, $C_6H_5 \cdot C:CJ$, wird beim Erhitzen von 2·3 dijodzimmtsaurem Silber auf 70° erhalten (11, 12). — Es ist eine unter 22 Millim. Druck bei 134 bis 138° siedende Flüssigkeit, die sich wenig oberhalb dieser Temperatur unter Bildung von Trijodstyrol zersetzt. Es wird durch wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt, indem anfangs Phenylacetylen gebildet wird, welches einerseits Wasser addirt und Acetophenon giebt, und andererseits sich zu Triphenylbenzol condensirt. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung erzeugt Phenylacetylenkupfer; und Zinkäthyl Phenyläthylacetylen.

Nitrophenylacetylen, $C_8H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2) \cdot C:CH$.

o-Nitrophenylacetylen wird bei längerem Kochen mit Wasser gewonnen (13). — Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in stechend riechenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Nadeln vom Schmp. 81 bis 82°, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Liefert mit Zinkstaub und Ammoniak eine ölige, flüchtige Base; beim Kochen mit Ammoniumdisulfitlösung entsteht eine Sulfitverbindung, welche durch Zinkstaub und Ammoniak in Indoxyl übergeführt wird.

Salze. Nitrophenylacetylen fällt ammoniakalische Silberlösung; das gelblichweisse Silbersalz regenerirt mit Aethyljodid o-Nitrophenylacetylen (14).

Das Kupfersalz entsteht durch Fällen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als voluminöser, rother Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft; es wird durch alkalische Ferricyankaliumlösung zu Dinitrodiphenyldiacetylen (s. u.) oxydirt; atmosphärische Luft und Ozon wirken langsam, Kaliumpermanganat oder Jod nicht ein (15). Wird ein Gemisch des Kupfersalzes mit Kupferacetessigester durch alkalische Ferricyankaliumsösung oxydirt, so entsteht eine Verbindung, $C_{19}H_{12}N_2O_5$, $[C_6H_4(NO_2)C:C]_2 \cdot CH \cdot COCH_3$ (?) (14), in gelben Warzen, die sich bei 165° zersetzen.

p-Nitrophenylacetylen entsteht beim Kochen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (16), sowie von p-nitrophenylbromakrylsaurem Barium mit Wasser (17). — Es bildet feine, nach Zimmt riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln vom Schmp. 149°, 152°, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind. Die Kupferverbindung ist ziegelroth und verpufft beim Erhitzen heftig.

Phenylallylen, C_9H_8, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_3$, wird durch Erhitzen von Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge als unangenehm riechende

Flüssigkeit vom Siedep. 185° gewonnen. Sublimat wirkt langsam ein unter Bildung der amorphen Verbindung $(C_9H_8)_2(HgO)_3(HgCl_2)_3$. Giebt ein Di- und Tetrabromid.

Das Dibromid, $C_9H_8Br_2$, $C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CH_3$, ist flüssig und siedet unter Zersetzung bei 250 bis 255°.

Das Tetrabromid, $C_9H_8Br_4$, $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, bildet glänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 75° (18).

Aethylphenylacetylen, $C_{10}H_{10}$, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_2H_5$, entsteht aus Phenylacetylennatrium und Aethyljodid bei 120 bis 140° (5); sowie aus Phenyljodacetylen und Zinkäthyl (12). — Es ist eine zwischen 201 bis 203° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·923 bei 21°, welche sich bei 150° mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_{10}H_{11}Br$ vereinigt.

Phenyläthylacetylenjodid, $C_{10}H_{10}J_2$, entsteht bei mehrmonatlichem Zusammenstehen der Componenten bei Zimmertemperatur (12). — Es ist flüssig und siedet unter 22 Millim. Druck bei 140 bis 145° unter Zersetzung.

Phenylcrotonylen, $C_6H_5 \cdot C_4H_5$, wird durch Erhitzen von Phenylbutylenbromid mit alkoholischem Kali auf 175 bis 180° gewonnen (19). Es ist eine bei 185 bis 190° siedende Flüssigkeit.

Diphenyldiacetylen, $C_{16}H_{10}$, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot C:C \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischen Ammoniak und Luft auf Phenylacetylenkupfer (4); sowie von alkalischer Ferricyankaliumlösung auf Phenylacetylenkupfer (20).

Darstellung. 1 Mol. Phenylacetylenkupfer wird in eine kalt gesättigte, mit 1 Mol. Kali versetzte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium eingetragen; nach 24 Stunden wird filtrirt, der körnige, grünbraune Niederschlag gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet lange Nadeln (aus 50proc. Alkohol) vom Schmp. 88° (2), die von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Es nimmt 8 At. Brom direkt auf; wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl verkohlt und ruft weder in ammoniakalischer Silber- noch Kupferchlorürlösung einen Niederschlag hervor. Es bildet ein Pikrat, $C_{16}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, in hellgelben, glasglänzenden, rhombischen Krystallen vom Schmp. 108°.

Diphenyldiacetylentetrajodid, $C_{16}H_{10}J_4$ (12), krystallisirt in Nadeln, die bei 144° schmelzen und sich zwischen 150 und 155° zersetzen.

o-Nitrodiphenyldiacetylen, $C_{16}H_6NO_2$, $C_6H_4(NO_2)C:C \cdot C:C \cdot C_6H_5$, entsteht durch Behandeln eines Gemenges von Phenylacetylen- und o-Nitrophenylacetylenkupfer mit alkoholischer Ferricyankaliumlösung (20).

Darstellung. Alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Phenylacetylen und o-Nitrophenylacetylen werden gemischt und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt; der Niederschlag wird durch Ferricyankalium und Kali oxydirt, dann mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren erhält man zuerst etwas Dinitrodiphenyldiacetylen und dann Nitrodiphenyldiacetylen.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 145° sintern und bei 154 bis 155° schmelzen. Alkohol und Aether, namentlich auch Chloroform, lösen leicht. Vitriolöl nimmt es mit braunrother Farbe auf; aus dieser Lösung fällt Wasser eine rothe, amorphe Masse.

o-Dinitrodiphenyldiacetylen, $C_{16}H_8N_2O_4$, $C_6H_4(NO_2) \cdot C:C \cdot C:CC_6H_4 \cdot (NO_2)$, entsteht aus o-Nitrophenylacetylenkupfer, Ferricyankalium und Wasser.

Darstellung. Man übergiesst die feuchte Kupferverbindung von 1 Thl. o-Nitrophenylacetylen mit einer Lösung von 2·25 Thln. rothem Blutlaugensalz und 0·38 Thln. Kali in

9 Thln. Wasser, filtrirt nach 24 Stunden und extrahirt den getrockneten Niederschlag mit Chloroform (15).

Es bildet goldgelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 212° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, löst es sich in Chloroform und Nitrobenzol. Eisenvitriol und Nordhäuser Schwefelsäure reduciren zu Indoïn. Beim Auflösen in Vitriolöl entsteht in rothen Nädelchen Diisatogen, $C_{16}H_8N_2O_4$, welches von Schwefelammonium, schon in der Kälte, quantitativ in Indigo übergeführt wird. AHRENS.

Zink.*) Geschichtliches (1). Das Zink gehört zu denjenigen Elementen, welche erst spät in ihrer Eigenthümlichkeit erkannt wurden. Zwar soll es als Metall bereits den alten Aegyptern bekannt gewesen sein, doch ist die Kenntniss seiner Eigenschaften jedenfalls verloren gegangen (2). BASILIUS VALENTINUS nur scheint es zuerst dargestellt zu haben, aber erst im 16. Jahrhundert wurde es durch PARACELSUS als eigenthümliches Metall beschrieben und von ihm in seinem System unter die Halbmetalle oder »Bastarde« der Metalle eingereiht. Die Legirung des Kupfers und Zinks, das Messing, kannten schon die Alten, ohne dass sie darin ausser Kupfer ein besonderes Metall vermutheten. Sie glaubten vielmehr, wie aus den Schriften des ARISTOTELES hervorgeht, dass »das Mossinöcische Erz (die Mossinöcier wohnten am schwarzen Meere, von ihnen leitet sich wohl die Bezeichnung »Messing« ab) so sehr hellglänzend sei, nicht weil ihm Zinn zugesetzt werde, sondern weil eine in Mossinökien vorkommende Erde mit ihm zusammengeschmolzen wurde.« Diese erdige Substanz wurde von DIOSKORIDES und PLINIUS Cadmia benannt und von letzterem ausdrücklich als diejenige bezeichnet, die zur Messingbereitung dienen kann. Den Alchemisten war das Messing auch wohlbekannt, und soll zu dessen Bereitung der im 5. Jahrhundert lebende Alexandriner ZOSIMUS bereits die Vorschrift gegeben haben, auf schmelzendes Cyprisches Kupfer Tutia zu streuen. Gleichbedeutend mit Tutia gebrauchen arabische Schriftsteller Climia, das sowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Ofenbruch sich bezieht. Ueberhaupt wurden damals Calaminaris (Galmei) und Tutia (Zinkoxyd), wie aus den Schriften AL-

*) 1) KOPP, Bd. III, pag. 92. 2) Jahresber. 1888, pag. 6; HAUGHTON, Chem. News 58 pag. 99. 3) Jahresber. Mineral. 1857, pag. 312 u. 698. 4) Compt. rend. 55, pag. 218; Chem. News 6, pag. 47; Journ. f. pr. Chem. 87, pag. 384; POGG. Ann. 117, pag. 528. 5) CREDNER, Elemente der Geologie 1887, VI. Aufl. 6) Ann. Chem. Phys. (5) 21, pag. 256; Compt. rend. 90, pag. 1573; 96, pag. 70. 7) Berl. Acad. Ber. 1854, pag. 12; POGG. Ann. 92, pag. 175; Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 317; Jahresber. 1854, pag. 358. 8) F. RAOULT u. H. BRETON, Compt. rend. 85, pag. 40. 9) G. LECHARTIER u. F. BELLAMY, Compt. rend. 84, pag. 687. 10) Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 410. 11) Berg.- und Hüttenm. Ztg. 35, pag. 225. 12) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, pag. 359. 13) das. 4, pag. 213 u. 468. 14) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 35 pag. 148 u. 173. 15) das. 35, pag. 304; Zeitschr. f. anal. Chem. 17, pag. 357. 16) Journ. pharm. 1857, pag. 431; Polytechn. Centralbl. 1858, pag. 285. 17) Journ. f. pr. Chem. 88, pag. 486; Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 21. 18) das. 9, pag. 465. 19) FRESENIUS, Anl. z. quantitativ. Analys. VI. Aufl., Bd. II, pag. 369. 20) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1882, pag. 4; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1882, pag. 262. 21) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, pag. 209. 22) Chem. Ztg. 1882, pag. 62; 1883, pag. 453. 23) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag. 166. 24) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, pag. 213. 25) das. 8, pag. 135; 14, pag. 190; REINDEL, das. 8, pag. 460; RENARD, das. 8, pag. 459. 26) das. 13, pag. 379. 27) Americ. Chem. Journ. 4, pag. 53; Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, pag. 246. 28) Chem. Ztg. 1889, pag. 1220. 29) das. 1891, pag. 223. 30) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, pag. 162; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, pag. 1014. 31) Zeitschr. f. anal. Chem. 18, pag. 272. 32) J. B. SCHOBER, das. 18, pag. 467. 33) Zeitschr. f.

BERTUS MAGNUS' hervorgeht, und noch später bis in den Beginn des 18. Jahrhunderts statt des metallischen Zinks als Bestandtheil des Messings angesehen, obwohl das Zink selbst einzelnen Forschern bekannt und von ihnen als Zinken oder Zincum bezeichnet war. Doch bedeutet der von VALENTINUS stammende Name Zinken bei PARACELSUS, AGRICOLA, JOHANN MATTHESIUS und späteren Forschern nicht das Metall, sondern Zinkerz. Wiederholt wurde das Zink mit dem Wismuth verwechselt, so von LÖHNEISS und LEMERY. GLAUBER und noch bestimmter HOMBERG gaben an, dass der Galmei das Erz des Zinks sei, doch erst 1718 wurde diese Thatsache auf Veranlassung KUNKEL's und schliesslich auch STAHL's allgemein anerkannt, und das Messing als aus Kupfer und Zinkmetall bestehend angesehen. Trotz dieser Erkenntniss hielt man das Zink noch bis zu Ende des 18. Jahrhunderts nicht für ein eigentliches Metall, sondern rechnete es zu den Halbmetallen und glaubte vielfach, so HENKEL (1774) und WENZEL (1773), dass Phosphor ein Bestandtheil desselben sei. Die Benennung »Zink« stammt jedenfalls von »Zinken« her, mit welchem Namen 1420 VALENTINUS den Ofenbruch seiner Formen wegen bezeichnete.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur nur selten gediegen. L. BECKER (3) will ein Vorkommen von gediegenem Zink bei Victoria in Australien beobachtet haben, in welcher Gegend auch PHIPSON im Basalt von Brunswik bei Melbourne gediegen Zink gefunden hat (4). Meist tritt das Metall in der Natur in Verbindungen auf, welche Erze genannt werden, doch sind grössere Vorkommnisse von Zinkerzen nicht gerade häufig. Die wichtigsten Verbindungen des Zinks sind diejenigen mit Kohlensäure, Kieselsäure und Schwefel, d. s. der Edelgalmei, der gewöhnliche Galmei und die Zinkblende. Diese Erze dienen auch vornehmlich zu seiner Gewinnung. Das Oxyd und Sulfat kommen auch in der Natur in reinem Zustande vor, doch ist in ihnen ebenso wie in allen anderen Zinkerzen ein Theil des Zinks fast immer durch andere Metalle ersetzt. Je nachdem diese Metalle, unter denen Aluminium, Eisen, Mangan, Cadmium, Blei, Calcium zum Theil in verschiedenen Oxydationsstufen hervorzuheben sind, in grösserer oder geringerer Menge das Zink ersetzen, je nachdem Krystall-

---

analyt. Chem. 8, pag. 24; 15, pag. 303; 17, pag. 216. 34) PARODI u. MASCAZZINI, das. 16, pag. 469; 18, pag. 587. 35) F. BEILSTEIN u. L. JAWEIN, das. 18, pag. 588. 36) BODEMANN-KERL's Probir-Kunst II. Aufl., pag. 411. 37) SCHWARZ, Maassanalyse, Nachtrag, pag. 29; Chem. Centralbl. 1853, pag. 291. 38) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1862, pag. 252. 39) DINGL. polyt. Journ. 148, pag. 118. 39a) CLASSEN, Quantitative chem. Analyse durch Elektrolyse, Berlin 1892, III. Aufl., pag. 157. 40) STÉVART, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1864, pag. 56. 41) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1862, pag. 360. 42) RHODIUS, Zeitschr. deutsch. Ing. 16, pag. 305; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1859, pag. 438; 1866, pag. 59. 43) STÖLZEL, Gewinnung der Metalle (als VII. Bd. von BOLLEY-BIRNBAUM's Handbuch der chem. Technolog.) 1863—1886, erste Hälfte, pag. 776; GRAHAM-OTTO, V. Aufl., 3. Abth., pag. 810; HASENCLEVER, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 69. 43a) GRAHAM-OTTO, V. Aufl., 3. Abth., pag. 812, Fig. 159. 44) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1867, pag. 310. 45) WABNER, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1867, pag. 299; DÄHNE, ebendas. 1866, pag. 126. 46) ebendas. 1869, pag. 452; 1870, pag. 165; RAMDOHR's Gasfeuerung Bd. 2, pag. 62. 47) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1867, pag. 70; 1869, pag. 405; 1870, pag. 92. STEINMANN's Gasfeuerung, Ergänzungsheft Freiberg 1869, pag. 21; KRAUS, Etude sur le four à gaz de Siemens, Paris, Lacroix 1869. 48) C. PALM, D. R. P. 59018 vom 6. 11. 1890, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, pag. 251 c; A. HAWEL, D. R. P. 57385 vom 23. 12. 1890 Kl. 40; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, pag. 135 u. 520 c. 49) GRAHAM-OTTO, V. Aufl., 3. Abth., pag. 814, Fig. 163. 50) DÄHNE, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1866, pag. 126. 51) L. KLEEMANN, D. R. P. 38038 vom 14. 4. 1885, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 20, pag. 152 c.;

wasser vorhanden ist oder nicht, führen diese Mineralien verschiedene Namen. Die wichtigsten von ihnen werden bei der Beschreibung der Verbindungen des Zinks eingehender besprochen werden. Kleinere Mengen Zinkverbindungen finden sich häufig in anderen Erzen, besonders bildet die Zinkblende einen fast nie fehlenden Bestandtheil der Schwefelverbindungen der Schwermetalle; in andere Gesteine, so in Hornblendegneisse in äusserst feinen Theilchen eingesprengt, durchsetzen diese Erzpartikelchen wie Wolken das Gestein und geben Veranlassung zur Bildung von Fahlbändern. Der an Erzlagerstätten so reichen Silurformation gehören die Galmei- und Zinkblendelagerstätten von Friedensville in Pennsylvania an. Als Liegendes der Bleiglanzflötze von Austin in Virginia finden sich metermächtige Lagen von Zinkblende, welche nach der Oberfläche hin zu Galmei und Zinkspath zersetzt ist. In den der Devonformation eigenthümlichen flötzförmigen Lagerstätten von Schwefelmetallen, wie sie zwischen Thonschiefern im Rammelsberg bei Goslar vorkommen, zeigen sich mächtige Ablagerungen von Zinkblende. Auch in den devonischen Kalksteinen von Westfalen, ferner bei Aachen (am Altenberg) treten abbauwürdige Nester von Zinkerzen auf. Letztere Lagerstätten setzen ebenso wie die Clausthaler im Harz zum grössten Theil schon in karbonischen Schichten auf. Aehnlich verhält es sich mit den Zinkerzlagerstätten von Belgien. Die Zinkblende ist hier überall gegen ihr Ausgehendes hin in Galmei umgewandelt. Die grossartigsten und für die Zinkgewinnung ergiebigsten und geeignetsten Erzlagerstätten gehören der Trias, der Muschelkalkformation an, obwohl ihre Bildung keineswegs mit der Ablagerung der sie einschliessenden Gesteine zusammenfällt, sondern in viel späteren Zeiten statttand. Es sind dies die Galmeilagerstätten von Tarnowitz und Beuthen in Oberschlesien, sowie die von Wiesloch in Baden. Die oberschlesischen Zinkerze, welche mit Brauneisenerzen zusammen meist an Dolomit gebunden vorkommen, bestehen zum geringen Theil aus reinem Zinkcarbonat und Silicat, sowie dichter Zinkblende, der Hauptsache nach aber aus zinkhaltigen Brauneisensteinen, zinkhaltigem, eisenschüssigem Dolomit (rothem Galmei), zinkhaltigen Letten und zinkhaltigem Sohlenkalkstein (weissem Galmei).

E. WALSCH, jun., D. R. P. 43471 vom 15. 6. 1887, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 21, pag. 552 c.; EICHHORN, D. R. P. 45599 vom 4. 10. 1887, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 22, pag. 276 c.; WESTMANN, D. R. P. 51681 vom 21. 11. 1888, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, pag. 669 c.; BAFFREY, D. R. P. 53920 vom 20. 12. 1889, Kl. 40, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, pag. 338 c. 52) A. MÜLLER, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1861, pag. 311; 1862, pag. 324; 1863, pag. 281; THUM, ebendas. 1877, pag. 149; F. W. DÄHNE: STÖLZEL, Metallurgie (1863—1886), pag. 768 (bei Vieweg). 53) SCHNABEL, Lehrb. d. Allgem. Hüttenkunde 1890 bei Springer, pag. 487, Fig. 327. 54) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1859, pag. 405; 1860, pag. 3; ebendas. 1862, pag. 71; Rev. universelle des Mines 1871, Bd. 29, pag. 313; Ztschr. Deutsch. Ingenieure, Bd. 16, pag. 10 u. 165; DÄHNE, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1868, pag. 7 u. 66; ebendas. 1872, pag. 21; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, pag. 305 c. 55) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 1; DINGL. polyt. Journ. Bd. 206, pag. 284. 56) G. SCHNEIDER, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 173. 57) W. BORCHERS, Elektro-Metallurgie 1891, bei Bruhn in Braunschweig, pag. 97. 58) ebendas., pag. 99. 59) D. R. P. 14256, Kl. 40. 60) D. R. P. 21775, Kl. 40. 61) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1883, pag. 287. 62) ebendas., pag. 1301. 63) D. R. P. 24682, 26091 u. 33107. 64) D. R. P. 29900 u. 32864. 65) D. R. P. 33589; DINGL. polyt. Journ. 263, pag. 93; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1886 pag. 91; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1883, pag. 251. 66) D. R. P. 38193. 67) D. R. P. 46753 56700 u. 64252. 67a) D. R. P. 77127. 68) D. R. P. 66592. 69) D. R. P. 42243, 48959. 70) HAMMOND, Engl. Pat. 10868 (1886); SQUIRE u. CURRIE, Engl. Pat. 12249 (1886); A. WATT,

Die Galmeilagerstätten finden sich in den muldenförmigen Vertiefungen zwischen den Falten der Muschelkalkformation in Nestern und Flötzen und sind aus zinkhaltigen Lösungen an Stelle weggeführter Kalk- und Magnesiaverbindungen abgesetzt worden. Diese Lösungen haben sich durch Auslaugung der Dolomite oder durch Verwitterung von Zinkblende gebildet (5). Der Liasformation gehören die Galmeilager der Sevennen, der Kreide die Lagerstätten von Blende und Galmei in Santander (Spanien) an. In jüngerer Zeit sind viele Zinkerzlagerstätten in Spanien, Schweden, in Aveyron, am Rhein, sowie besonders mächtiger, reiner Galmei in Iglesias auf Sardinien und in Griechenland aufgefunden worden. Eine Zusammenstellung und Aufzählung des Vorkommens von Zink in den verschiedenen Gesteinsarten hat L. DIEULAFAIT gegeben (6). Derselbe weist im Bodenschlamm und Mutterlaugen der Salzgärten Zink nach, in letzterem in solchem Procentsatz, dass auf 1 Cbcm. Wasser des Mittelmeeres 0·0016 bis 0·002 Grm. Zink entfallen.

Nach LOCKYER kommt Zink in der Sonne vor. Aus dem Vorkommen einer gelb blühenden Veilchenart *(Viola calaminaria)*, deren Auftreten an den Galmeigehalt des Bodens geknüpft war, schloss A. BRAUN auf einen Zinkgehalt der Pflanze, was von MONHEIM und BELLINGRODT bestätigt wurde (7).

In der Leber des Menschen wurden bis zu 0·076 Grm. Zink auf 1 Kgrm. Leber gefunden (8), sowie das Vorkommen desselben in der Leber des Kalbes, im Rindfleisch, in Hühnereiern, in Weizen, Gerste, Mais, Bohnen, Wicken festgestellt (9).

Hüttenmännische Gewinnung des Zinks.

Die weitaus grössten Mengen von Zink werden jetzt aus dem Galmei und der Zinkblende gewonnen, während früher letztere sowohl, wie der Kieselgalmei oder das Kieselzinkerz, weil man es nicht verstand, dieselben zweckmässig abzurösten, nur selten auf Zink verarbeitet wurden. Neben diesen Erzen kommen mitunter noch die Zinkblüthe, d. i. wasserhaltiges, basisch kohlensaures Zink, der Willemit, d. i. wasserfreies Kieselzinkerz, Rothzinkerz und Franklinit, ein aus Eisenoxyd, Manganoxyd und Zinkoxyd bestehendes Mineral, zur Verhüttung. Auch zinkhaltige Abfälle, welche bei der Verhüttung anderer Erze entstehen, dienen zur Zinkgewinnung, so der Gichtschwamm, der sich beim Verhütten von zinkhaltigem Kupfer, Blei-,

---

Engl. Pat. 6294 (1887); CROSELMIRE, Engl. Pat. 4286 (1888); BURGHARDT, D. R. P. 49682; MARCHESE, D. R. P. 22429; COWLES, D. R. P. 33672 u. 34730; MICHAUD, franz. Pat. 163711 (1884); DE LALANDE, franz. Pat. 186466 (1887); TH. LANGE, belg. Pat. 90804 (1890); LETELIÉ, Span. Pat. 2768 (1883); HEINZERLING, D. R. P. 64435; PERTSCH, D. R. P. 66185; CASSEL u. KJELLIN, D. R. P. 67303; CHOATE, Americ. Pat. 512361, 512362, 518711 u. 518732; J. PFLEGER, Americ. Pat. 495937. 71) Chem. News 20, pag. 175; DINGL. polyt. Journ. 194, pag. 238. 72) MASSART, Rev. univ. d. Min. 30, pag. 201; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, pag. 197; THUM, ebendas. 1873, pag. 289; 1874, pag. 36. 73) Amer. Chem. (2) 1, pag. 420. 74) Memoirs of the Amer. Acad. of Arts and Scienc. new. ser. VIII, pag. 57; Chem. Centralblatt 1860, pag. 932; Journ. f. pr. Chem. 82, pag. 242; DINGL. polyt. Journ. 161, pag. 197. 75) Chem. News 3, pag. 4; DINGL. polyt. Journ. 159, pag. 237. 76) SCHAUEFFELE, Journ. chim. méd. (3) 6, pag. 173; Pharm. Centralbl. 1850, pag. 398. 77) Scheikundige Bijdragen uit het Labor. van het. Athenäum illustre te Amsterdam, Deel 1, pag. 113; Jahresber. 1868, pag. 238. 78) Journ. Pharm. 27, pag. 625. 79) Compt. rend. 98, pag. 1491. 80) R. D. ROHANNON, Chem. News 34, pag. 190. 81) VIOLETTE, Compt. rend. 77, pag. 940. 82) J. MYERS, Compt. rend. 74, pag. 195. 83) Repert. d. Pharm. 61, pag. 220. 84) Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 199. 85) Pharm. Centralbl. 1855, pag. 416. 86) POGG. Ann. 39, pag. 324. 87) Berl. Acad. Ber. 1850, pag. 258; Journ. f. pr. Chem. 51, pag. 165. 88) Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 122; 96, pag. 178. 89) Sill. Am. Journ. (3) 7, pag. 223. 90) Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 37, POGG. Ann. 74, pag. 442. 91) Berl. Acad. Ber. 1852, pag. 26; POGG. Ann. 85, pag. 293. 92) Memoirs of the

Eisenerzen in den oberen Theilen des Ofens ansetzt und zum grössten Theil aus Zinkoxyd besteht, ferner der Ofengalmei aus den Ofenbrüchen der Bleiöfen, und endlich der Zinkstaub, ein Gemenge von Zink und Zinkoxyd, welches sich bei der Zink-Destillation in den Allongen absetzt.

Die Zinkerze werden meistens durch Bohren und Schiessen, mürbere Sorten des Galmeis durch Hauarbeit aus ihren Lagerstätten gelöst. An mehreren Orten können sie sogar durch Tagbau gewonnen werden, wie z. B. am Altenberge bei Aachen.

Bevor die Erze verhüttet werden, muss man ihren Gehalt an Zink feststellen. Man nennt dies das »Probiren« der Zinkerze. Der trockne Weg wird wegen der wenig zuverlässigen Resultate hierbei nirgends mehr eingeschlagen. Derselbe bestand entweder in einer der im Grossen stattfindenden Zinkgewinnung nachgeahmten Destillationsprobe oder darin, dass man die geröstete Erzprobe mit Kohlenpulver und geeigneten Zuschlägen stark erhitzte und aus dem Gewichtsverluste die Zinkmenge bestimmte (36, 40). Ebenso wenig bedient man sich in den Hüttenwerken der umständlichen gewichtsanalytischen Methoden, bei welchen im Zinkspath und Kieselzinkerz das Zink meist von den Oxyden des Eisens, Mangans, Bleis, Cadmiums, von Kalk, Magnesia, Thonerde und Kieselsäure, in der Zinkblende noch von Schwefel, Kupfer, Arsen, Antimon, Nickel und Kobalt zu trennen ist. In der Regel findet die maasanalytische Bestimmung, zu der in neuerer Zeit auch die Bestimmung auf elektrolytischem Wege hinzugetreten ist, Anwendung.

Die gebräuchlichste maassanalytische Methode der Zinkbestimmung ist die von SCHAFFNER (10), nach welcher das Zink in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatriumlösung gefällt wird. Die vollständige Fällung des Zinks als Schwefelzink resp. der geringste Ueberschuss der Lösung an Schwefelnatrium wird durch Schwärzung von in der Flüssigkeit suspendirten, rothbraunen Eisenoxydhydratflocken angezeigt. Indem man gleichzeitig eine Lösung von bekanntem Zinkgehalt so behandelt, kann man von dem Verhalten dieser auf den Zinkgehalt der aus den Erzen bereiteten Lösung leicht einen sicheren Schluss ziehen. Vor der Titrirung werden erst alle anderen Metalle aus der Lösung, die beim Ausziehen der feingepulverten, trocknen Erze mit etwas salpetersäurehaltiger Salzsäure entsteht, ausgeschieden. Die Methode hat mehrere Abänderungen erfahren, so von THUM (11), HAMPE und FRAATZ (12), STADLER (13), LAUR (14), TOBLER (15), BARRESWIL (16), welcher letztere statt Eisenoxydhydratflocken mit Eisenchloridlösung getränkte Stückchen geglühten Porcellans anwendet. Für die Endreaction bedienen sich KÜNTZEL und GROLL (17) einer Nickelchlorürlösung, DEUS (18) einer Kobaltchlorürlösung, FRESENIUS (19) eines mit Bleizuckerlösung getränkten Fliesspapierstreifens,

---

Amer. Acad. new. series VIII, pag. 27; Chem. News 2, pag. 303; Journ. f. pr. Chem. 82, pag. 239. 93) POGG. Ann. 107, pag. 448. 94) Ann. Chem. 126, pag. 248. 95) Sill. Am. Journ. (2) 31, pag. 91; Journ. f. pr. Chem. 84, pag. 479. 96) Ann. Chem. Pharm. 95, pag. 294; Journ. f. pr. Chem. 66, pag. 451. 97) Berl. Acad. Ber. 1880, pag. 225. 98) PERSON, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 129; Compt. rend. 23, pag. 162 u. 336; A. v. RIEMSDYK, Chem. News 20, pag. 32. 99) A. SCHULLER, Ann. Phys. (2) 18, pag. 317; Ungar. naturw. Ber. 1, pag. 64. 100) Compt. rend. 49, pag. 239; Ann. Chem. 113, pag. 42; Ann. chim. phys. (3) 58, pag. 257; Compt. rend. 57, pag. 925, 935 u. 936; Chem. Centralbl. 1864, pag. 290. 101) Compt. rend. 90, pag. 727. 102) Compt. rend. 94, pag. 720. 103) Compt. rend. 57, pag. 855. 104) F. GRAMP, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1877, pag. 1684. 105) J. W. CLARKE, Phil. Mag. (5) 12, pag. 101; C. MARIGNAC, Arch. pharm. nat. (3) 10, pag. 193; Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 289; ERDMANN, POGG. Ann. 62, pag. 611; H. BAUBIGNY, Compt. rend. 97, pag. 906; J. D. VAN DER PLAATS, Compt. rend. 100, pag. 52; H. C. REYNOLDS u. W. RAMSAY, Chem. Soc. 1887, pag. 854; G. H. BAILEY, Chem. soc. Journ. 51, pag. 676; H. N. MORSE u. W. M. BURTON, Am. Chem. Journ. 10, pag. 311; Jahresber. 1888, pag. 101; J. H. GLADSTONE u. W. HILBERT, Journ. chem. soc. 55, pag. 443. 106) MENSCHING u. VICTOR MEYER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1886, pag. 3295. 107) Ann. Phys. Beibl. 8, pag. 430. 108) Monatsh. f. Chem. 8, pag. 498. 109) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1588. 110) Ann. Chem. 95, pag. 294. 111) Berl. Acad. Ber. 1880, pag. 225. 112) POGG. Ann. 135, pag. 621. 113) Ann. Phys. Beibl. 5, pag. 817. 114) Belg. Acad. Bull. (3) 6, pag. 507; Ber. d. Deutsch. chem.

auf dem mittelst kohlensauren Ammon ein dünner Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd sich gebildet hat, während SCHRÖDER (20) die Anwendung von Thalliumpapier empfiehlt. SCHOTT (21) wendet geleimtes, mit Bleiweiss überzogenes Papier an, BALLING (22) benützt als Indicator Phenolphtaleïn, nachdem er die Lösung in geeigneter Weise genau neutralisirt hat. F. MOHR bedient sich des Nitroprussidatriumpapiers. Die Resultate der Methode sind bis auf 0·5 ½ genau. PROST und HASSREIDTER empfehlen sie bei Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln als Normalmethode für die Zinkindustrie (23). Eine andere maassanalytische Bestimmungsart durch Fällung mit Ferrocyankalium ist zuerst von GALLETTI (24) angegeben worden, der in essigsaurer Lösung arbeitet und eine milchige Trübung, die bei einem Ueberschuss an Ferrocyankalium auftritt, als Endreaction betrachtet. Die Methode ist von ihm selbst, sowie mehreren Anderen (25) modificirt worden und hat schliesslich durch FAHLBERG (26) ihre einfachste und brauchbarste Form erhalten. Er stellt den Wirkungswerth einer Ferrocyankaliumlösung gegen eine salzsaure, salmiakhaltige Zinklösung von bekanntem Gehalt fest und titrirt hiermit die Lösung, die aus den Erzen resultirt, nachdem er sie zalzsauer gemacht hat. Als Indicator dient salpetersaures Uranoxyd. Eine Ausfällung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe muss erfolgen, während die Abscheidung des Mangans unnöthig sein soll, was indessen von MAHON (27) bestritten wird. MOLDENHAUER titrirt in ammoniakalischer Lösung (28) und bedient sich als Indicator eines mit Kupfervitriollösung getränkten Fliesspapierstreifens, der von überschüssigem Ferrocyankalium geröthet wird. Derselbe macht auch auf die Fehlerquellen der Ferrocyankalium-Methode und die Mittel, dieselben zu vermeiden, aufmerksam (29). Die Resultate stimmen bis auf 1½ ½. C. MANN (30) wendet ein etwas umständlicheres, aber sehr genaue Resultate lieferndes Verfahren an, indem er hydratisches Schwefelzink und feuchtes Chlorsilber zu Schwefelsilber und neutralem Chlorzink umsetzt und aus dem im Filtrat ermittelten Chlorgehalt auf die Zinkmenge schliesst. Das Chlor wird nach der VOLHARD'schen Methode titrimetrisch bestimmt (31). Noch complicirter ist ein Verfahren, bei welchem das Zink mit Schwefelnatriumlösung gefällt, der Ueberschuss der letzteren durch Silberlösung zersetzt und der Ueberschuss dieser mit Rhodanammonium nach VOLHARD bestimmt wird (32).

Von anderen maassanalytischen Methoden sei noch der indirekten mit Eisenchlorid und Chamäleon nach SCHWARZ (37), des Titrirens mit Ferridcyankalium nach KIEFFER (38), der Titrirung auf jodometrischem Wege nach MOHR (39) und der indirekten Bestimmung des Zinks durch Extraction mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak nach E. SCHMIDT gedacht, welche letztere Probe sich nur auf reinere Erze anwenden lässt.

Ges. 1883, pag. 2723. 115) C. STÖLZEL, Gewinnung der Metalle Bd. 1, pag. 752 bei Vieweg 1863—1886. 116) DANZIGER, Naturf. Vers. Ber. 1880; Ann. Phys. (2) 13, pag. 43. 117) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1881, pag. 2747. 118) Chem. News 43, pag. 203. 119) R. HENNIG, Ann. Phys. (3) 27, pag. 321. 120) DINGL. polyt. Journ. 154, pag. 45; Aus den Mittheilungen des Hannoverschen Gewerbverein 1859, pag. 137. 121) POGG. Ann. 134, pag. 356. 122) DINGL. polyt. Journ. 152, pag. 129. 123) F. C. CALVERT u. R. JOHNSON, Report 28, Chem News 3, pag. 315, 357 u. 371; British. Assoc. 1858, Not. and Abstr. 46; Jahresber. 1859, pag. 40. 124) Compt. rend. 68, pag. 1125. 125) Sill. Am. Journ. (3) 22, pag. 26; Jahresber. 1881, pag. 1086. 126) Ann. Chem. Pharm. 81, pag. 1; Jahresber. 1851, pag. 53. 127) POGG. Ann. 130, pag. 50. 128) Compt. rend. 23, pag. 162 u. 336; Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 129. 129) Ann. Phys. Beibl. 5, pag. 650. 130) A. SCHÜLLER u. V. WARTHA, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1875, pag. 1016. 131) Gazz. chim. ital. 18, pag. 13; Ann. phys. Beibl. 12, pag. 326. 132) Compt. rend. 47, pag. 1069; DINGL. polyt. Journ. 152, pag. 125. 133) Ann. Phys. (2) 13, pag. 406. 34) Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 242; POGG. Ann. 70, pag. 243. 135) POGG. Ann. 45, pag. 119. 136) ebendas. 73, pag. 434. 137) POGG. Ann. 103, pag. 428. 138) Jahresber. 1884, pag. 248, auch KIRCHHOFF u. HANSEMANN, Ann. phys. (2) 13, pag. 406. 139) Lond. Roy. Soc. Proc. 16, pag. 439. 140) Compt. rend. 73, pag. 332; Arch. pharm. nat. (3) 2, pag. 119; Jahresber. 1879, pag. 165. 141) Compt. rend. 75, pag. 1816. 142) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, pag. 499. 143) Chem. Soc. Journ. 41, pag. 84. 144) Compt. rend. 97, pag. 71; 99, pag. 374. 145) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1884, pag. 157; Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 549. 146) Lond. oy. Soc. Proc. 36, pag. 471; Chem. News 49, pag. 227. 147) Ann. Phys. (2) 24, pag. 258.

Die **elektrolytische** Abscheidung des Zinks erfolgt in der Weise, dass man die Erze mit Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt und die übrigen in ihnen noch vorhandenen Metalle durch Fällungsmittel oder ebenfalls mit Hilfe des elektrischen Stromes entfernt und dann unter Zusatz geeigneter Agentien das Zink elektrolytisch abscheidet (33). Am geeignetsten erweist sich hierbei, die Zinksulfatlösung mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammonium und Citronensäure zu versetzen und einen Platinconus als negative Elektrode anzuwenden, auf der sich bei einer gewissen Stromstärke alles Zink absetzt. Wird eine Probe der Flüssigkeit durch Ferrocyankalium nicht mehr getrübt, so ist die Abscheidung des Zinks beendigt (34). Andere elektrolysiren bei Gegenwart von Cyankalium (35). A. CLASSEN entfernt zur Zinkbestimmung in Blende und Galmei erst in geeigneter Weise den grössten Theil der in diesen Erzen enthaltenen Metalle, so dass schliesslich mit dem Zinkchlorid nur noch Chloride von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium zusammen in Lösung sind. Diese Chloride führt er mit oxalsaurem Ammonium in oxalsaure Doppelsalze über, filtrirt vom oxalsauren Kalk ab und elektrolysirt das Filtrat eventuell unter Zusatz von so viel Eisendoppeloxalat, dass der Eisengehalt der Lösung mindestens zwei Drittel des Zinkgehaltes beträgt. Bei der Elektrolyse scheidet sich Zink und Eisen auf der negativen, Mangan als Superoxyd auf der positiven Elektrode ab. Er bestimmt dann das Gewicht von Zink und Eisen und titrirt letzteres mit Kaliumpermanganat (39a). Die meisten Verfahren zur elektrolytischen Zinkabscheidung aus den Erzen sind patentirt und werden einige wichtigere noch bei Beschreibung der Gewinnungsarten des Zinks Erwähnung finden.

Erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gelang es in England, aus den Zinkerzen metallisches Zink zu gewinnen, naehdem bereits viel früher aus China und Ostindien Zink nach Europa herübergekommen war. Dasselbe wurde als »Spiauter« bezeichnet, welcher Ausdruck sich als »Spelter« für Rohzink in England noch erhalten hat, während das Wort »Zink« dort nur für Walzzink Anwendung findet. Auf dem Continent wurde die Zinkdestillation erst 1798 durch JOHANN RUBERG bekannt, welcher, aus England kommend, zu Wesollo in Oberschlesien die erste Zinkhütte einrichtete.

Bei der Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen kann man im Allgemeinen drei Phasen unterscheiden:

---

148) Ann. chim. Phys. (5) 18, pag. 239. 149) Abh. d. naturw.-techn. Commiss. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. I, pag. 147 u. 159. 150) M. TRAUBE, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1882, pag. 654, 2421 u. 2434. 151) POGG. Ann. 19, pag. 221. 152) J. WERREN, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 1785. 153) ALMEIDA, Inst. 1861, pag. 58; Jahresb. 1861, pag. 274. 154) H. P. MUIR u. C. E. ROBBS, Chem. News 45, pag. 69; FRANK PULLINGER, Chem. Soc. 1890, pag. 815; V. H. VELEY, Chem. News 56, pag. 221; L. L'HÔTE, Compt. rend. 101, pag. 1153. 155) Chem Soc. (2) 4, pag. 435; Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 744. 156) Chem. Soc. 1888, pag. 47. 157) L. CAILLETET, Compt. rend. 68, pag. 395; J. W. GUNING, Ber. d. D. chem. Ges. 1870, pag. 19; BERTHELOT, Jahresb. 1869, pag. 27. 158) Compt. rend. 70, pag. 20 u. 550. 159) Gazz. chim. 22 (1), pag. 277—343. 160) DIVERS u. TETSUKICHI, SHIMIDZU, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 597. 161) CHEVREUIL, Compt. rend. 77, pag. 1137. 162) H. ROCQUES, Monit. scientif. (3) 10, pag. 911. 163) DINGL. polyt. Journ. 175, pag. 283; Chem. Centralbl. 1865, pag. 891; ROUX, Compt. rend. 61, pag. 77; DINGL. polyt. Journ. 180, pag. 132; LANGLOIS, Journ. pharm. (4) 2, pag. 320; VARRENTRAPP, DINGL. polyt. Journ. 175, pag. 286; ferner noch Jahresber. 1849, pag. 629; 1851, pag. 660; 1857, pag. 643; 1863, pag. 240. 164) F. CRUCE, CALVERT u. JOHNSON, Chem. News 11, pag. 171; Chem. Centralbl. 166, pag. 48. 165) RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. 60, pag. 473; Jahresber. 1853, pag. 366. 166) J. LÖWE, Journ. f. pr. Chem. 79, pag. 428. 167) F. MUCK, ebendas. 80, pag. 431. 168) Wien. Acad. Ber. 55 (2. Abth.), pag. 97; Chem. Centralbl. 1867, pag. 510. 169) DINGL. polyt. Journ. 221, pag. 259. 170) Ber. d. D. chem. Ges. 1878, pag. 936. 171) S. MACADAM, Pharm. Journ. Trans. (3) 8, pag. 463. 172) NIKLÈS, DINGL. polyt. Journ. 172,

1. Die Zubereitung der Erze für den Ofenprocess, wobei die Trennung der Gangart vom Erz bezweckt wird.

2. Das Rösten der Erze, wobei unter Austreibung der Kohlensäure und des Hydratwassers, bei der Blende unter Entfernung des Schwefels die Darstellung von Zinkoxyd beabsichtigt wird, und

3. Die Reduction des Zinkoxyds zu Metall und einen sich daran schliessenden Destillationsprocess, der nöthig ist, weil das Zink erst weit oberhalb seines Schmelzpunktes reducirt wird, wobei es dann bereits dampfförmig auftritt.

Die Zubereitung der Erze für den Ofenprocess wird meist durch Ablagern derselben erzielt. Beim Trocknen und längeren Liegen an der Luft fällt der Thon ab. Die besten Stücke werden dann mit der Hand abgesondert, das Erzklein in Trommeln gewaschen, von der Gangart absitzen gelassen und die kleinsten Theile geschlämmt.

Das Rösten der Erze geschieht in verschiedenen Oefen, deren Auswahl sowohl von der chemischen Natur, als der äusseren Form der zu behandelnden Erze abhängt.

Für die Galmeierze, unter denen besonders der sogen. Edelgalmei sehr leicht zu behandeln ist, verwendet man zum Rösten Schachtöfen oder Flammenöfen, erstere für stückförmigen, letztere für pulverförmigen Galmei, Erzklein und Schlieche.

In den Schachtöfen wird der stückförmige Galmei abwechselnd mit Steinkohlen eingebracht und das abgeröstete Gut am unteren Ende des Ofens aus dort vorhandenen Ziehöffnungen herausgeschafft. Die im Gebrauche befindlichen Oefen sind auch hier verschieden construirt, bald sind sie von kreisförmigem Durchschnitt, bald verjüngen sie sich nach oben und unten und sind, wie auf den Hütten der Altenberger Gesellschaft bei Aachen, auf der Sohle des Schachtes mit einem Abrutschkegel versehen, der das Röstgut nach vier auf verschiedenen Seiten gelegenen Ziehöffnungen hinleitet. In 24 Stunden kann ein solcher Ofen mit 25000 Kgrm. beschickt werden: In Südspanien sind Schachtöfen mit einer oder auch zwei seitlich am Boden gelegenen Feuerungen, deren Flamme in den Schacht hineinschlägt, üblich (41).

Die Flammöfen gebrauchen mehr Brennmaterial und können nur langsamer beschickt werden. Sie sind entweder mit einfacher oder doppelt über einander liegender Sohle construirt und werden durch besondere Feuerung oder durch die abgehende Hitze der Destilliröfen geheizt, wenn der Zug in den Destilliröfen dadurch nicht gestört wird. Ein auf letzterwähnte Weise geheizter Flammofen ist in Moresnet bei Aachen in Gebrauch.

---

pag. 278. 173) BECKETOFF, Ann. Chem. 110, pag. 374. 174) LORM, Compt. rend. 60, pag. 745. 175) Chem. Centralbl. 1874, pag. 475; Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 346. 176) CH. RICHET, Compt. rend. 97, pag. 1004. 177) NOBBE, BAESSLER u. WILL, Landw. Vers.-Stat. 30, pag. 381. 178) Polytechn. Centralbl. 1857, pag. 1031. 179) Ber. d. D. chem Ges. 1885, pag. 203. 180) H. ALEXANDER, D. R. P. 47,457. 181) Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. D. R. P. 56271. 182) BANAT, DINGL. polyt. Journ. 173, pag. 350; 177, pag. 337. 183) DINGL. polyt. Journ. 192, pag. 425; Journ. f. pr. Chem. 80, pag. 411. 184) Compt. rend. 86, pag. 1022 u. 1065. 185) Journ. pr. Chem. 84, pag. 324. 186) Polytechn. Centralbl. 1860, pag. 386, 474. 187) Am. Chem. Journ. 10, pag. 70; Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 220 c. 188) POGG. Ann. 136, pag. 434. 189) W. H. CHANDLER, DINGL. polyt. Journ. 194, pag. 240; Chem. News 20, pag. 170. 190) A. C. OUDEMANN, Journ. pr. Chem. 106, pag. 56; DINGL. polyt. Journ. 191, pag. 501; CALVERT u. JOHNSON, Ann. chim. phys. (3) 45, pag. 454. 191) D. R. P. 50003, Kl. 40; Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 215 c. 192) Journ. pr. Chem. 106, pag. 501. 193) PARKINSON, Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 117; Journ. f. pr. Chem. 101, pag. 375. 194) D. R. P. 45220, Kl. 48. 195) H. DEBRAY, Compt. rend. 102, pag. 1667 u. 104, pag. 1577. 195a) H. DEBRAY, Compt. rend. 90, pag. 1195. 196) ST. CLAIRE-DEVILLE u. H. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385; Ann. 114, pag. 78. 197) Dieselben, Ann. chim. phys. (3) 66, pag. 385. 198) Dieselben, Compt. rend. 94, pag. 1557. 199) DINGL. polyt. Journ. 106, pag. 155. 200) Chem. News 23, pag. 245. 201) Chem. Gaz. 1850, pag. 339. 202) J. P. JOULE, Chem. Soc. Journ. (2) 1,

Das Rösten des Galmeis erfolgt, um bei der Reduction eine bessere Metallausbeute zu erzielen, da bei der Destillation vorhandenes Wasser und Kohlensäure die Temperatur erniedrigen, oxydirend wirken oder bei plötzlicher heftiger Entwickelung ein Herausschleudern des Erzes veranlassen könnten. Der Kieselgalmei wird hierbei auch aufgelockert; doch zeigt er sich trotzdem bei der Reduction widerspenstiger, als der Edelgalmei.

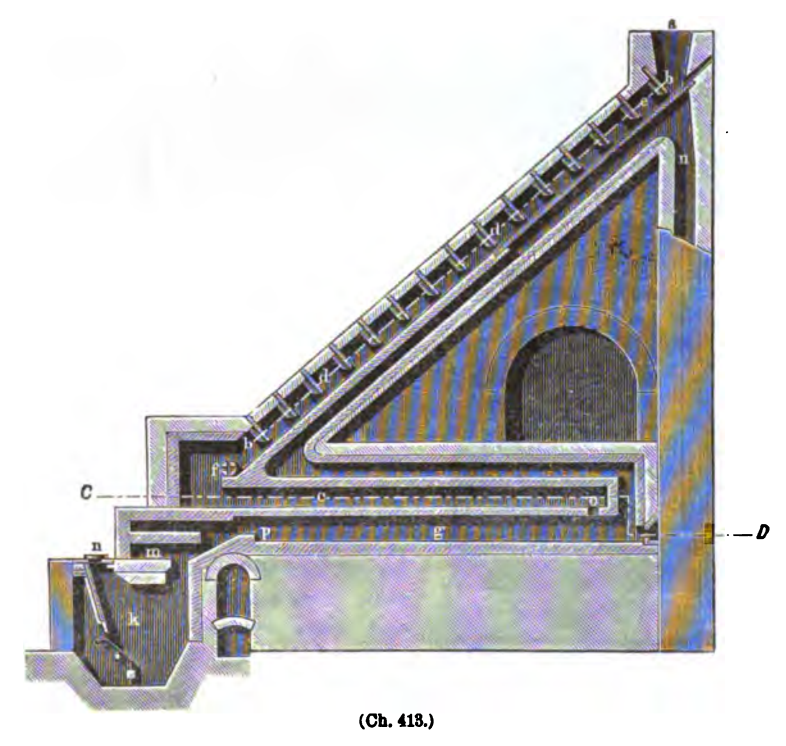
Das Rösten der Zinkblende bietet grosse Schwierigkeiten wegen der Bildung von Zinksulfat neben schwefliger Säure und Zinkoxyd. Das Zinksulfat nämlich bedarf einer sehr hohen Temperatur zu seiner Zersetzung, und doch muss letztere möglichst vollständig sein, da sich bei der später erfolgenden Reduction aus Zinksulfat Schwefelzink bilden und die Ausbeute an Metall erheblich vermindert werden würde. Man hat zur Verhütung der Zinksulfatbildung die verschiedenartigsten Zusätze zu den Erzen, wie Eisen, Metalloxyde, alkalische Erden, eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd, das als Bauxit in der Natur vorkommt, etc. empfohlen, dieselben erhöhen jedoch den Verbrauch an Brennmaterial bedeutend oder greifen die Thongefässe sehr stark an. Am zweckmässigsten hat sich bisher erwiesen, die gut zerkleinerte Blende auf Flammöfen mit langgestreckter Sohle einer allmählich sich steigernden und schliesslich sehr hohen Temperatur auszusetzen und durch häufiges Umwenden der Luft den Zutritt überallhin zu erleichtern. Um letzteres möglichst gleichmässig zu erzielen, wurden Röstflammöfen mit rotirendem Herde und feststehenden Krählen construirt. In früherer Zeit wurden Muffelöfen zum Rösten verwendet (42), die jedoch bei unvollkommener Röstung grossen Verbrauch an Brennmaterial erforderten und deshalb bald durch andere Constructionen ersetzt wurden. Die noch heute vielfach in Gebrauch befindlichen Fortschauflungsöfen haben den Nachtheil, dass das Erz mittelst Handarbeit gewendet werden muss. Neuerdings hat man besonderes Gewicht darauf gelegt, die schweflige Säure, die beim Rösten entweicht und die Umgebung belästigt, zu verwerthen. Während die Verwendung der schwefligen Säure zur Darstellung von Sulfiten und Hyposulfiten, zur Sulfatisirung und Aufschliessung von gewissen Erzen, wie z. B. von Alaunerzen auf den belgischen Alaunwerken de Laminne nur lokale Bedeutung haben können, hat ihre Verwerthung für den Schwefelsäurebetrieb eine allgemeine Ausdehnung gewonnen. Obwohl zur völligen Entschweflung der Blende schliesslich direkte Erhitzung im Flammofen nöthig ist, wobei die letzten Reste schwefliger Säure nutzlos in die Luft gehen, hat man die Röstgase, welche in die Blechkammern entweichen sollen, doch vermittelst neuerer Construction der Oefen bis zu 6 % mit schwefliger Säure anzureichern vermocht. Einer der gebräuchlichsten und bewährtesten Oefen dieser Construction ist der von HASENCLEVER und

---

pag. 378; Chem. Centralbl. 1864, pag. 222. 203) Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 1050. 204) V. MERZ u. W. WEITH, Ber. d. D. chem. Ges. 1881, pag. 1438. 205) M. TRAUBE, ebendas. 1885, pag. 1877; 1889, pag. 1507, 3059. 206) Compt. rend. 68, pag. 442. 207) Compt. rend. 58, pag. 645. 208) Journ. f. pr. Chem. 102, pag. 65, 129. 209) ROSE u. MATTHIESSEN, Journ. f. pr. Chem. 84, pag. 323. 210) Phil. Mag. (5) 17, pag. 462 211) H. BERNOULLI, POGG. Ann. 111, pag. 573; DINGL. polyt. Journ. 159, pag. 359. 211a) Ber. d. D. chem. Ges. 1894, pag. 630. 212) KARSTEN, System der Metallurgie 5, pag. 231. 213) DINGL. polyt. Journ. 85, pag. 378. 214) ebendas. 114, pag. 203. 215) A. W. SPRING, Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 595 216) ebendas. 1871, pag. 449. 217) Amer. Acad. new series 8, pag. 27; DINGL. polyt. Journ. 159, pag. 127; Chem. Centralbl. 1861, pag. 279. 218) DINGL. polyt. Journ. 113, pag. 434. 219) G. REICH, Arch. Pharm. (2) 61, pag. 266. 220) Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 351. 221) G. QUINCKE, POGG. Ann. 134, pag. 356; 135, pag. 621. 222) Compt. rend. 68, pag. 1125. 223) Report 28 British Assoc. f. 1858, Not and Abstr. 46. 224) C. STÖLZEL, Metallurgie, 1. Hälfte, pag. 42 ff. 225) R. B. WERDER, Chem. News 49, pag. 74. 226) Compt. rend. 59, pag. 124. 227) CALVERT u. JOHNSON, Ann. chim. phys. (3) 45, pag. 454. 228) O. HOUG, DINGL. polyt. Journ. 176, pag. 226. 229) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, pag. 102; Chem. Soc. Journ. (2) 4, pag. 502. 230) TH. SCHWARZ, Repet. analyt. Chem. 1883, pag. 291. 231) BOBIERRE, Compt. rend. 47, pag. 357; CALVERT u. JOHNSON, Chem. News 11, pag. 171. 231a) GEDGE, J. u. DINGL. polyt. Journ. 158, pag. 273. 232) DINGL. polyt. Journ. 158, pag. 396. 233) A. STRENG, DINGL. polyt. Journ. 146, pag. 232; BRUNS,

HILBIG, welcher in Fig. 413, 414 und 415 abgebildet ist. Fig. 413 ist Längsdurchschnitt nach *AB*; Fig. 414 Horizontalschnitt nach *CD* (43).

Von *k* aus, wo sich ein BOETIUS'scher Gasgenerator befindet, erfolgt die Heizung, bei *m* ist die Luftzuführung, bei *n* Einbringeöffnungen für das Brennmaterial. Die Beschickung er-



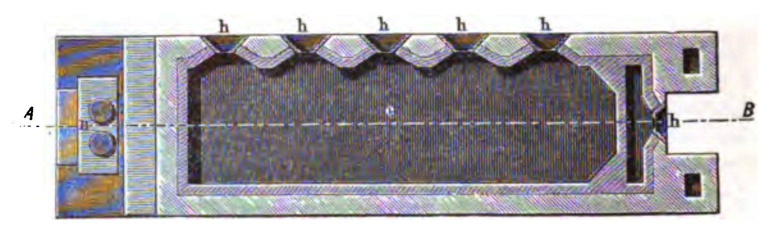
(Ch. 413.)

folgt durch den Trichter *a*, die Erze rutschen auf der unter 43° geneigten schiefen Ebene im Canal *b* herab, wobei das Nachrücken neuer Erzschichten nach *c* durch eine bei *f* befindliche

---

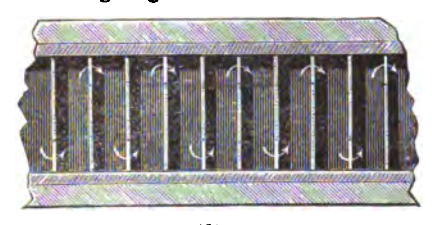
ebendas. 234) WINKE, WAGNER's, Jahresb. 1871, pag. 157. 235) BECKMANN, polyt. Centralbl. 1861, pag 527; WAGNER, DINGL. polyt. Journ. 186, pag. 463; KIESER, Bayer. Kunst- u. Gewerbeblatt 1867, pag. 686; 1868, pag. 99; CONRADLY, WAGNER's Jahresb. 1871, pag. 165; KÖNIG, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 461. 236) W. FLIGHT, Chem. Soc. Journ. 41, pag. 134. 237) DINGL. polyt. Journ. 114, pag. 128, 196, 279. 238) Polyt. Centralbl. 1855, pag. 55. 239) A. DICK, DINGL. polyt. Journ. 255, pag. 73; Monit. scientif. (3) 14, pag. 832; Ber. d. D. chem. Ges. 1884, pag. 545. 240) Jahresb. 1861, pag. 894. 241) DE PARADIS, DINGL. polyt. Journ. 160, pag. 35. 242) MARQUARD, DINGL. polyt. Journ. 254, pag. 138. 243) Chem. Centralbl. 1885, pag. 813. 244) DINGL. polyt. Journ. 197, pag. 544. 245) Mittheilg. aus dem Gebiet der reinen und angewandten Chemie, Wien 1865, pag. 44. 246) DINGL. polyt. Journ. 254, pag. 377. 247) Jahresber. 1885, pag. 2046. 248) STOLZEL, Metallurgie, 2. Hälfte 1863—1886, pag. 1539; GRAHAM-OTTO, Anorgan. Chem. 1884, 5. Aufl., 3. Abthlg, pag. 955. 249) Chem. Centralbl. 1885, pag. 958. 250) A. R. HARLAM, Chem. News 51, pag. 123. 251) BOUCHER u. MÜLLER, DINGL. polyt. Journ. 143, pag. 434; C. M. BALLNIG, ebendas. 198, pag. 52; LANGE u. G. BEDSON, ebendas. 177, pag. 150; 178, pag. 209; BOUCHARDAT u. FOUSSAGRIVES, Journ. pharm. (3) 46, pag. 44; J. A. POUMARÈDE, Compt. rend. 58, pag. 590; R. ZEILLER u. A. HENRY, Ann. min. (6) 17, pag. 447; H. SIÈGER, Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1870, pag. 79, 94; JOSEPH WARTON, Sill. Am. Journ. (3) 2, pag. 168; J. BOUILHET, DINGL. polyt. Journ. 195, pag. 139; ebendas. 207, pag. 340; ebendas. 229, pag. 466; TRÈVE Compt. rend. 95, pag. 522; O. LEONHARDT, Chem. Centralbl. 1883, pag. 348.

Walze, die durch ein Wasserrädchen in bestimmten Zwischenräumen bewegt wird und den Zugang zur Muffel *c* verengt, geregelt wird. Um das Röstmaterial auf der ganzen Fläche in dünner Schicht auszubreiten, ist der geneigte Canal durch Scheidewände *d*, welche einige Centimeter von der schrägen Ebene abstehen, in eine Anzahl Abschnitte getheilt, so dass ab-



(Ch. 414.)

wechselnd auf der einen und auf der anderen Seite Oeffnungen frei bleiben, in Folge dessen die aus der Muffel entweichende schweflige Säure auf schlangenförmigem Wege über das Erz streicht, sich anreichert und endlich aus der letzten Abtheilung *e* in eine gemauerte Kühlkammer gelangt. Das in der Muffel *c* sich ansammelnde Röstgut wird von Zeit zu Zeit nach *o* geschoben, von wo es durch eine Oeffnung auf die Herdsohle *g* gelangt, woselbst es todt gebrannt wird. Die Flammengase heizen zunächst den Herd *g*, umspülen die Muffel *c* und erhitzen den Canal *b* noch bis auf 432° C., den Schmelzpunkt des Antimons, worauf sie gemeinsam mit der auf dem Herde noch entwickelten schwefligen Säure durch die Esse *q* entweichen. *h* in Fig. 414 sind Arbeitsöffnungen; Fig. 415 stellt die Construction des schiefen Canals dar. Selbst schwefelarme Blenden mit nur 20§ Schwefelgehalt lassen sich in dem Ofen erfolgreich abrösten und liefern den Bleikammern ein Gas mit 6 Vol.-Proc. schwefliger Säure.



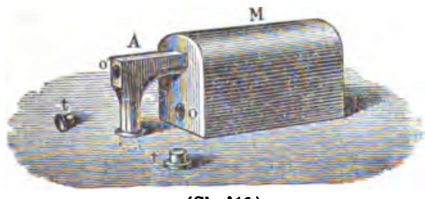
(Ch. 415.)

Das durch Rösten der Zinkerze gewonnene Zinkoxyd wird nunmehr in Destillationsapparaten der Reduction unterworfen. Hierfür muss der in Stücken gebrannte Galmei noch vorher zerkleinert und durch Auslesen von stark eisenschüssigem oder aus ungenügend geröstetem Kieselgalmei bestehenden Stücken befreit werden.

Man unterscheidet drei Methoden, nach welchen die Destillation des Zinks erfolgt.

1. Die schlesische und belgisch-schlesische Methode in Muffeln.
2. Die belgische Methode in Röhren.
3. Die englische Methode in Tiegeln.

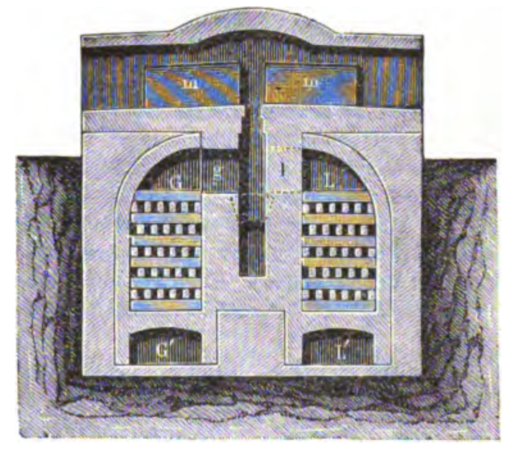
In Schlesien, in Stolberg bei Aachen, in Westfalen erfolgen Reduction und Destillation in Muffeln, die aus feuerfestem Thon und gebrannten Muffelscherben über Formen gefertigt werden. Die Muffeln haben die in Fig. 416 (43 a) veranschaulichte Gestalt. Durch *o'* wird mittelst einer schmalen, rinnenförmig gebogenen Schaufel das geröstete Erz mit Kohle oder Coaks zusammen eingebracht. Das Material kann hierbei grobkörnig sein. Alsdann schliesst man *o'* mittelst des Thonstopfens *t*. Die Oeffnung o ist gleichfalls mittelst eines Thonstopfens geschlossen. Man erhitzt nun die Muffeln, von denen meist zehn in einem Ofen liegen, allmählich bis zur Weissgluth, die man während der Destillation zu erhalten sucht. Nachdem sich zunächst Kohlenoxyd und Wasserdampf entwickelt, beginnt nach 6 Stunden etwa die Destillation des Zinks, welches durch die (in der Zeichnung punctirte) Oeffnung abtropft. Die Destillation ist in



(Ch. 416.)

24 Stunden beendet. Man beschickt dann die Muffeln, noch ein zweites und nach abermals 24 Stunden ein drittes Mal. Hiernach zieht man nach Lüftung des Stopfens *t* aus *a* die Rückstände heraus, welche aus Kieselsäure, Thonerde, Eisen- und Manganoxydul, etwas Zinkoxyd, unzersetztem Kieselzinkerz und Kohle hauptsächlich bestehen. Die Muffeln, welche meist in 2 Reihen im Ofen angeordnet sind, werden von einem gemeinschaftlichen Rost aus, der mit Steinkohlen gefeuert wird, erhitzt, so dass sie, abgesehen vom Boden, von der Flamme ganz umspült werden. Beim Anfang der Destillation setzt sich das Zink wegen der noch zu kühlen Temperatur der Verdichtungsräume in den Vorlagen als Zinkstaub ab und giebt mitunter Veranlassung zu Verstopfungen. Ein Theil des Zinks verbrennt zu Oxyd, welches gesammelt und von neuem auf Metall verarbeitet wird. Das zu Anfang der Destillation an Cadmiumoxyd reiche Zinkoxyd wird besonders zur Gewinnung von Cadmium verwandt. Bei zu starker Hitze verbrennt Zink, ebenso bei Luftzutritt, der in Folge von in den Muffeln entstandenen Rissen erfolgt, und wird dies durch die Flammenfärbung angezeigt. Der Zinkverlust kann hierdurch bis auf 15 % steigen. Zu starker Hitze kann durch Oeffnen der Vorsetzthüren, der Undichtigkeit der Muffeln durch Auftragen von Thonbrei abgeholfen werden. Das Zink, welches aus dem Halse der Mnffelvorlagen in die darunter befindlichen Löcher tropft, erstarrt daselbst, wird dann umgeschmolzen und in Formen gegossen. An Stelle von Tropfzink kann man in Folge neuerer Construction von Oefen und Vorlagen, das im flüssigen Zustande condensirte Zink auskratzen oder auskellen. Die Destilliröfen dieser Art sind meist mit abwärtsgehender Flamme gebaut und die Mufteln mit geraden Vorlagen und Vorstecktuten versehen, anstatt kreisförmig gebogen (44). Die Anlagekosten dieser Oefen sind jedoch verhältnissmässig sehr hohe.

Eine der Hauptschwierigkeiten bestand darin, dem Brennmaterial einen kräftigen Luftzug zuzuführen und gleichzeitig den die Arbeiter belästigenden Rauch aus dem Hüttenraume zu entfernen. Man versuchte es mit Anlage von Sammelcanälen (48), mit höheren Hauptessen etc., wirksame Abhilfe wurde jedoch erst durch Anwendung von Ober- und Unterwind (45) oder durch Gasfeuerung erzielt. Letztere Feuerung bietet noch den Vortheil, dass jedes Brennmaterial verwandt werden kann und sehr viel an letzterem gespart wird, wenn man sich der BOETIUS'schen Gasfeuerung (48) oder der SIEMENS'schen (47) Regenerativöfen bedient. Das Princip der SIEMENS'schen, jetzt sehr verbreiteten Oefen beruht darauf, die abziehende Hitze in sogen. Regeneratoren zurückzuhalten und durch diese die Verbrennungsluft und die Gase vor ihrem Zusammentritt hindurchzuleiten und so zu erwärmen. Die Regeneratoren bestehen aus gemauerten Räumen, in welchen feuerfeste Backsteine gitterförmig angeordnet sind. Die Backsteinmasse entzieht den Verbrennungsprodukten fast alle Hitze, erwärmt sich dabei selbst stark und dient dann für die Erwärmung der Heizgase. Die Einrichtung einer SIEMENS'schen Regenerationsanlage veranschaulicht Fig. 417 (49).



(Ch. 417.)

L sind die Wärmespeicher für die Luft, *G* für das Gas, *G'* ist der Zuführungskanal für den Eintritt des Gases, *L'* der Kanal für den Eintritt der Luft in den betreffenden Wärmespeicher bezw. *g* und *l*, die Füchse für den Austritt dieser Körper aus ihnen, *m m* sind zwei Reihen von Muffeln auf Bänken, nach vorn etwas geneigt, aufliegend. Die zwei Paare unter den Muffeln befindlichen Regeneratoren sind so angeordnet, dass sich das eine abwechselnd zur Erhitzung des Gases dienende Paar in der Längsrichtung des Ofens unter der einen Muffelreihe hin erstreckt, das andere abwechselnd zur Erhitzung der Verbrennungsluft dienende unter der anderen Reihe angebracht ist.

Die Wirkung ist folgende: Die Generatorgase und Luft strömen z. B. zuerst nach den auf der linken Seite des Ofens liegenden beiden Regeneratoren *G* und *L*, die stark erhitzt sind, und zwar strömt durch *G* das Gas, durch *L* die Luft von unten nach oben. Beide mischen sich, nachdem sie sich stark erhitzt haben, beim Eintritt in den gemeinschaftlichen Muffelraum, und die heisse Flamme umspült die Muffeln, während die Verbrennungsgase nach unten durch die beiden auf der rechten Seite des Ofens liegenden Regeneratoren gesaugt werden, diese erhitzen und dann abgekühlt nach dem Schornstein entweichen. Haben die auf der rechten Seite des Ofens liegenden Regeneratoren eine genügend hohe Temperatur angenommen, so werden nach Verstellen von Wechselklappen die Generatorgase und die Luft in diese zuerst geleitet und der Prozess verläuft in umgekehrter Richtung. Das Verstellen der Wechselklappen findet halbstündlich statt.

Das Generatorgas, mit welchem diese Oefen geheitzt werden, enthält als hauptsächlichsten, brennbaren Bestandtheil Kohlenoxyd und wird durch Vergasung fester Brennstoffe mit Hilfe von Luft in besonderen Gaserzeugern, den sogen. »Generatoren«, hergestellt. Die beliebtesten Generatoren sind die Schachtgeneratoren, die Generatoren von BISCHERWUX, die von SIEMENS und von BOËTIUS. Letztere erfordern bei gutem Erfolge einfachere Anlage als das SIEMENS'sche Regenerativsystem und unterscheiden sich von diesem hauptsächlich dadurch, dass nur ein Theil der Verbrennungsluft, nicht aber das Gas vorgewärmt wird.

Um die Production an Zink zu steigern, hat man mehrfach die Anzahl der Muffeln zu erhöhen gesucht (50), mitunter sind sogar Oefen mit drei übereinander liegenden Reihen von Mufteln construirt worden. In neuerer Zeit sind eine grosse Zahl von Patenten auf Zink-Destilliröfen ertheilt worden und handelt es sich hierbei meist um Schachtöfen (51), welche billiger und mit geringeren Verlusten arbeiten sollen. Doch haben sich diese Oefen, welche auch schon von älteren Autoren in verschiedenen Constructionen vorgeschlagen wurden, bisher nicht bewährt (52).

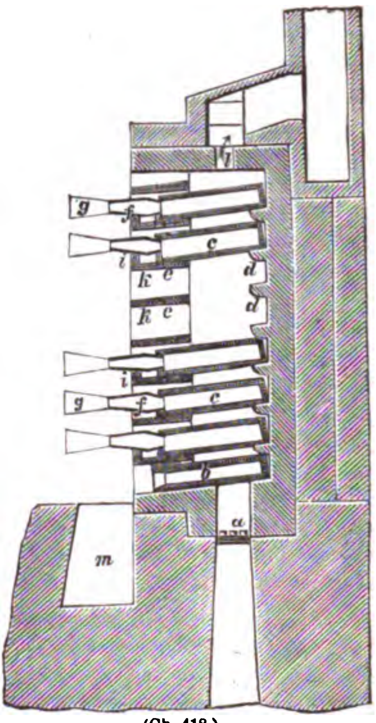
Eine andere Art der Zinkdestillation ist diejenige in Röhren, die sogen. belgische Methode Nach ihr ist der Verbrauch an Thongefässen ein geringerer, als bei der Destillation in Muffeln; das Erz muss jedoch viel feiner gekörnt sein, als bei letzterer, weshalb man die bei der Abröstung gut zerkleinerte Blende meist in Röhrenöfen verarbeitet. Ausschlaggebend für die Wahl von Muffel- auf Röhrenöfen ist ausser der Beschaffenheit des vorhandenen Thons, die Art des zugänglichen Brennmaterials. Die kurzflammigen Kohlen Oberschlesiens eignen sich nur für die grösseren Aufwand an Brennmaterial erfordernde Destillation aus Muffeln, während die langflammigen Kohlen Westfalens und Belgiens ein Arbeiten in Röhrenöfen gestatten. Diese Abhängigkeit bei der Wahl der Oefen von der Beschaffenheit des Brennmaterials ist indessen durch die Einführung der SIEMENS'schen und BOETIUS'schen Gasfeuerung so gut wie aufgehoben worden.

Die für die Oefen nöthigen Destillationsröhren werden aus bestem stark gebranntem Thone hergestellt, sind cylindrisch, meist 1 Meter lang, 18 Centim. weit und an dem einen Ende geschlossen. Sie liegen etwas geneigt in grösserer Anzahl in einem gemeinsamen Oefen reihenweise neben und über einander und sind mit conischen Vorlagen und Vorstecktuten zur Ansammlung von Zink und Zinkstaub versehen. Einen derartigen Ofen veranschaulicht Fig. 418 (53).

a ist der Rost; *c* sind die röhrenförmigen Destillirgefässe, welche mit ihrem hinteren Ende auf Consolen *d* des Mauerwerkes, mit ihrem vorderen Ende auf Thonplatten *e* aufliegen, an welche Eisenplatten *k* angeschlossen sind. Das dampfförmige Zink tritt aus *c* in die thönernen Vorlagen *i*, wo es condensirt wird. An diese Vorlagen sind noch die Blechtuten *g*, in denen durch die Gase mitgerissene Zinkdämpfe und Zinkoxyd zurückgehalten wird, angeschlossen. Die Feuergase treten aus dem Heizraum durch *l* in die Esse. Der Graben *m* dient zur Aufnahme der Rückstände aus den Destillirgefässen. Zur Heizung benutzt man sowohl feste als gasförmige Brennstoffe.

Der Betrieb dieser Röhrenöfen gestaltet sich folgendermaassen. Die vollkommene Instand setzung eines neuen Ofens für regelmässigen Betrieb durch allmähliche Verstärkung des Feuers und der Chargen dauert etwa zwei Wochen. Die Beschickung der Röhren mit einem Gemisch

von feingekörntem Erz und angefeuchteter, gepulverter Steinkohle beginnt früh Morgens mittelst halbcylindrischer Blechschaufeln, nachdem zuvor Röhren und Ansätze von allen Rückständen der voraufgegangenen Destillation sorgfältig gereinigt, schadhafte Thonröhren geflickt oder durch andere ersetzt worden sind. Da die unteren Röhren, welche zuerst beschickt werden, stets einer grösseren Hitze als die oberen ausgesetzt sind, erhalten sie eine stärkere Ladung, während die letzteren, namentlich mit leichter reducirbarem Erz, wie Zinkstaub, Rückständen aus den Vorlagen etc. beschickt werden. Während zunächst in Folge der starken Entwicklung von Kohlenoxydgas aus den Mündungen der Vorstösse eine blaue Flamme herausbrennt, deutet eine bald eintretende grünweisse Färbung derselben auf die beginnende Destillation des Zinks, worauf sofort die Vorstecktuten aufgesetzt werden. — Gegen Mittag werden die Vorlagen abgenommen, ihr Inhalt in einen Trog geschüttet, und das flüssige, im Condensator angesammelte Zink mittelst Kratzeisens herausgezogen, um schliesslich in Platten gegossen zu werden.



(Ch. 418)

Bis Abends 7 Uhr finden noch zwei Abstiche statt. Alsdann wird eine neue Chargirung der Röhren bewerkstelligt, welche also in 24 Stunden zweimal beschickt werden. Auch bei diesen Oefen sind zahlreiche Constructionen angegeben worden, welche theils auf die Vermehrung der Destillirröhren, Verbesserung der Vorlagen, Abänderungen in der Befeuerung abzielen (54). Zur Verhüttung von blei- und silberhaltigen Erzen hat THUM einen besonderen Ofen angegeben (55). Ein eigenartig construirter Doppelgaszinkofen zu Illinois in Nordamerika besitzt 408 Destilirröhren (56), während die neueren belgischen Oefen etwa 70 enthalten.

Eine dritte Methode der Zinkdestillation in Tiegeln war früher besonders in England gebräuchlich, ist aber durch die anderen Verfahren überholt und hauptsächlich wegen des grossen Verbrauches an Brennmaterial verdrängt worden. In einem kuppelförmigen Heizraum standen in diesem Ofen eine Anzahl mit Erz und Kohle gefüllter Tiegel um eine kreisförmige Oeffnung, umspült von der aus der Rostfeuerung emporsteigenden Flamme. Die Zinkdämpfe gelangten durch eine Oeffnung im Boden des nach der Beschickung durch einen auflutirten Deckel oben geschlossenen Thontiegels in ein eisernes Rohr, welches in eine zur Aufnahme des Zinks bestimmte Vorlage mündete. Nach KERL wird diese sogen. abwärts gehende Destillation nur noch zum Umdestilliren von Altzink in gewissen Fällen angewandt.

Andere Vorschläge zur Gewinnung des Zinks, wie die Darstellung in Hochöfen oder die Extraction oxydischer Zinkerze oder Zinkabfälle und Abscheidung des Metalls mittelst chemischer Agentien haben bisher keine nennenswerthen Erfolge erzielt.

Hingegen verdienen die erst in jüngster Zeit angestellten Versuche, das Zink auf elektrolytischem Wege aus seinen Erzen abzuscheiden, eine eingehendere Betrachtung. Bei der Abscheidung des Zinks aus wässrigen Lösungen seiner Salze hat man zweierlei Verfahren zu unterscheiden, solche, welche mit unlöslichen und solche, welche mit löslichen Anoden arbeiten. Die Temperatur der Bäder, die Stromdichte, und dauernde Bewegung der zu elektrolysirenden Salzlösungen spielen für die Herstellung zusammenhängender Metallplatten eine wesentliche Rolle, ferner ist besonders, auch zur Erreichung eines wirthschaftlichen Erfolges bei dieser Art der Zinkgewinnung der Zusatz gewisser organischer Verbindungen als Depolarisationsmittel geeignet. Es ist dann möglich, bei ziemlich niedriger Spannung und Stromdichte zu arbeiten. Wählt man als organischen Zusatz eine Substanz, deren Oxydationsprodukte werthvoll und leicht

aus der zu elektrolysirenden Lösung abscheidbar sind, und unterbricht die schliesslich bis zur Kohlensäure führende Oxydation zur rechten Zeit, so verbilligen sich die Darstellungskosten des Zinks durch die gleichzeitige Gewinnung einer werthvollen Substanz (57). Nach BORCHERS müssen, wenn die Kosten der elektrischen Arbeit allein durch das Zink getragen werden sollen und ein wirthschaftlicher Erfolg vorhanden sein soll, pro Stunde und Pferdekraft mindestens 0·4 Kilogrm. Zink niedergeschlagen werden, wozu eine Spannung von 1·75 Volt bei 60 Ampère per Quadratmeter vorhanden sein müsste (58).

Nachdem bereits LUCKOW (59) im Jahre 1880 ein Verfahren zur Elektrolyse concentrirter Zinksalzlösungen patentirt erhalten hatte, richtete LÉTRANGE 1881 (60) eine Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche auf elektrolytischem Wege auf seinem Walzwerk zu St. Dénis und eine zweite für blei- und silberhaltige Blende im Departement du Var ein. Er verwandelt die Blende durch Rösten bei sehr mässiger Hitze zunächst in Zinkvitriol, oder röstet Galmei oder Zinkoxyd unter Zusatz von so viel Blende, dass hinreichend Säure frei wird, um eine permanente Bildung eines Bades von Zinksulfat zu ermöglichen. Alsdann werden die so vorbereiteten Erze in eine Anzahl von mit einander in Verbindung stehender Bassins durch Wasser ausgelaugt. Die in den Bassins verbleibenden Lösungsrückstände werden auf Blei und Silber untersucht. Das mit Zinkvitriol gesättigte Wasser fliesst in ein Reservoir, wird dort von fremden Bestandtheilen gereinigt und dann durch Pumpen und Bohren in den Fällungsbehälter geschafft. Als Kathoden dienen dünne Zinkbleche oder auch polirtes Kupfer oder Messing, von dem das sich ablagernde Zink leicht losgelöst werden kann. Die Anoden sind Kohle, Platin oder Blei oder ein anderer leitender von Schwefelsäure nicht angreifbarer Stoff. Die bei der Elektrolyse durch Metallausscheidung sauer werdende Lauge fliesst, während unten concentrirte Salzlösung dauernd einströmt, an der Oberfläche ab und wird auf die Erzhaufen geleitet, um dort neues Metall zu lösen.

KOSMANN (61) behauptet, dass auf diesem Wege in 12 Stunden mit 1 Pferdekraft 8 Kilogrm. Zink fällbar sein, wird aber von F. FISCHER, F. GAUTIER u. a. widerlegt (62). Jedenfalls muss bei diesem Verfahren, welches ohne Depolarisationsmittel und unter Anwendung unlöslicher Anoden arbeitet eine bedeutend grössere elektromotorische Kraft vorhanden sein, als bei Benutzung löslicher Anoden, bei deren Auflösung sich Wärme entwickelt, die grösstentheils in elektrische Energie übergeht und als solche die chemische Arbeit des Stromes zum Theil ersetzt. Letztere Methoden, bei welchen als Anoden Zinkbleche oder die zinkhaltigen Erze, Zinkschaum etc. angewandt werden, sind von LUCKOW, HERMANN (63), KILIANI (64), RÖSING (65), LEUCHS (66) u. a. angegeben worden. NAHNSEN (67), dessen Verfahren jetzt auf den Werken der Oberschlesischen Zinkhütten-Actiengesellschaft besonders zur Gewinnung von reinem Zink Anwendung finden soll, betont in seinem Patent, dass zur Ausscheidung festen, nicht schwammigen Zinks aus den Laugen eine niedrige Temperatur zwischen 0° und 10° am geeignesten sei, weil hierbei die geringste Stromdichte erforderlich wäre, welche sich mit steigender Temperatur erhöht, ferner weist er auf eine besondere Art des Röstens der Erze hin, welche neben Zink elektropositivere Metalle enthalten. Man soll das blendehaltige Material so rösten, dass mehr Sulfat als bisher entsteht (67a). SIEMENS und HALSKE (68) setzen zur Vermeidung der Ausscheidung schwammigen Zinks, welche durch starke Wasserstoffentwicklung verursacht wird, halogenhaltige Verbindungen zur Zinksulfatlösung, welche unter Reduction ihr Halogen an nascirenden Wasserstoff abgeben. Dieselben wenden ihr für die elektrolytische Abscheidung von Kupfer patentirtes Verfahren auch zur Zinkgewinnung aus Blende an (69). Zinkvitriollösung wird bei Gegenwart von Eisenvitriol elektrolysirt, wobei sich Zink und schwefelsaures Eisenoxyd bildet nach der Gleichung $ZnSO_4 + 2FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3$. Das schwefelsaure Eisenoxyd aber wirkt auf schwach geröstete Schwefelzinkerze wieder im Sinne der Gleichung ein $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$. Das Verfahren, welches mit unlöslichen Anoden arbeitet, erscheint sehr rationell, hat aber bisher keinen praktischen Erfolg erzielen können, weil das gefällte Zink stets eisenhaltig war. Im Uebrigen kann hier nur auf die Patentliteratur der letzten Jahre verwiesen werden (70).

Das Raffiniren des Zinks. Nur das auf elektrolytischem Wege gewonnene Zink ist chemisch rein, während das unmittelbar aus der Destillation hervorgehende mehr oder weniger

verunreinigt ist. Die leicht flüchtigen Metalle und Metalloide, wie Cadmium, Arsen, Antimon, bleiben zwar meist mit dem Zinkstaub, einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd in den Vorlagen zurück, das abdestillirende Zink enthält indessen meist noch erhebliche Mengen an Eisen und Blei, die seine Dehnbarkeit beeinträchtigen und entfernt werden müssen. Im Allgemeinen liefert der Galmei ein reineres Produkt als die Blende, und die zuerst bei der Destillation gezogenen Zinkmengen sind reiner, als die später erhaltenen. Um das Zink von den fremden Bestandtheilen möglichst zu reinigen, wird es umgeschmolzen und einige Zeit der Ruhe überlassen. Hierbei scheiden sich Eisen und vor allem Blei auf dem Boden des Gefässes fast vollständig ab, während an der Oberfläche die Oxyde oder bei vorherigem Schwefelzusatze die Sulfide der das Zink verunreinigenden Metalle sich absetzen und abgeschäumt werden können. Da das Umschmelzen fast stets in gusseisernen Gefässen geschehen muss, bildet sich in Folge der Einwirkung des Zinkes auf das Eisen des Schmelzkessels am Boden des letzteren stets eine spröde Eisenzinklegirung. Letzterer kann nach CHANDLER (71) durch wiederholtes Umschmelzen und allmähliches Abkühlen der grösste Theil ihres Eisengehaltes entzogen werden. Auf ähnliche Weise soll sich stark bleihaltiges Zink von seinem Bleigehalt befreien lassen. Im Grossbetriebe, namentlich in den Zinkblechwalzwerken, geschieht die Raffination des Zinks in besonderen Flammöfen mit aus Thon gestampfter Sohle. Man erhält in ihnen aus 100 Kgrm. Zink 98·5 Kgrm. Platten, 0·7 Kgrm. Oxyde, 0·4 Kgrm. Bodenzink, 0·4 Kgrm. beträgt der Verlust (72). Im Kleinbetriebe pflegt man in das schmelzende Zink etwas Schwefel und Talg einzuführen, wobei sich alle das Zink verunreinigenden Metalle mit dem Schwefel verbinden und an die Oberfläche treten, während das Zink sich hierbei mit Schwefel nicht vereinigt.

Durch alle derartigen Operationen lässt sich wohl ein für die meisten Zwecke brauchbares, aber kein chemisch reines Zink darstellen.

Hier mögen einige Analysen von im Handel vorkommendem Zink folgen:

	Oesterreichisches Zink	nach WITTSTEIN		Zink nach JAQUELAIN
Zn . . .	96·27	99·05	98·76	99·17
Pb . . .	3·33	0·27	0·91	0·68
Cd . . .	0·10	Spur	0·17	0·14
Fe . . .	0·30	0·23	0·16	—

Nach Analysen, die in einer amerikanischen Zeitschrift (73) veröffentlicht sind, soll amerikanisches Zink reiner als deutsches sein.

	Schlesien	Bleiberg	Lehigh	New Jerrsy	La Salle
Zn . . .	97·471	98·054	99·982	99·976	99·378
Pb . . .	2·373	1·563	—	—	0·503
Cd . . .	Spur	0·282	—	—	0·078
Fe . . .	0·136	0·101	0·018	0·024	0·041.

Nach den Untersuchungen von ELLIOT und STOVER besteht die hauptsächlichste und häufigste Verunreinigung des Handelszinks in seinem Bleigehalt (74), was auch WACKENRODER und RODWELL (75) bestätigen. Letztere fanden ebenso wie JAQUELAIN einen Kohlegehalt im Zink. Der Bleigehalt betrug 1·33 bis 1·5 ℔, der Kohlegehalt bis zu 0·5 ℔. Andere Verunreinigungen sind nur sehr unbedeutend, besonders die durch Arsen. In 1 Kgrm. verschiedener Zinksorten waren enthalten:

0·00426 Grm. As in französischem Zink
0·00097 Grm. As in schlesischem Zink
0·00062 Grm. As in Zink von Altenberge
0·00004 Grm. As in Zink der Grube Corfali (Vieille Montagne) (76).

GUNNING (77) schmilzt zur Befreiung von Arsen granulirtes Zink mit gepulvertem Schwefel und Soda und dann zur Entfernung des Schwefels mit Bleiglätte, MEILLET schmilzt das granulirte Zink mit Salpeter (78), L. L'HOTE (79) wirft in das schmelzende Zink 1 bis $1\frac{1}{2}$ ℔ wasserfreies Magnesiumchlorid, mit den Zinkchloriddämpfen soll hierbei alles Arsen als Chlorür entweichen. Eisenfreies Zink lässt sich auch durch Reduction von reinem Zinkchlorid mittelst

Natrium darstellen (80). STAS gewinnt kohlefreies, aber bleihaltiges Zink durch Zusammenschmelzen von käuflichem Zink mit 5$\frac{8}{}$ Bleiglätte. Der Kohlenstoff scheint nicht wie beim Eisen chemisch mit dem Zink verbunden zu sein, da sich beim Auflösen solchen Zinks in Säuren keine Kohlenwasserstoffe entwickeln (81). Chemisch reines Zink kann man entweder nur auf elektrolytischem Wege gewinnen, indem man z. B. eine ammoniakalische Zinkvitriollösung zersetzt (82), oder durch Reduction von chemisch reinem Zinkoxyd. Letzteres wird mit Kohle gemengt in irdenen oder graphitenen Retorten nach WITTSTEIN (83) oder in Tiegeln nach BERZELIUS der Destillation unterworfen. JAQUELAIN destillirt in einem Strome reinen und trockenen Wasserstoffgases in einer glühenden Porzellanröhre (84), wobei für die Reduction ein besonders lebhafter Gasstrom nach DEVILLE (85) nöthig sein soll.

Zinkproduction. Die Production an Rohzink war nach den freilich etwas schwankenden Angaben, die besonders für Belgien zu hoch gegriffen erscheinen, in den dafür wichtigen Ländern folgende in Tonnen:

Jahr	Deutschland	Oesterreich	Belgien	England	Spanien u. Frankreich	Polen	Vereinigte Staaten
1880	99646	2520	98830	22000	15000	4000	20749
1881	105478	4270	110989	24419	18385	4000	30000
1882	113418	5094	119193	25581	18075	4400	30148
1883	116854	4672	123891	28661	14671	3733	32921
1884	125276	4470	130522	29259	15341	4164	34414
1885	129098	3890	129754	23099	14847	5019	26339
1886	130854	3760	129020	20730	15305	4145	38072
1887	130494	3566	130995	19319	16028	3580	44947
1888	133224						
1889	135974						
1891	139353						
1892	139938						

Von dem 1889 in Deutschland erzeugten Zink entfallen auf Oberschlesien 86947 Tonnen.

Die Gewinnung von Rohzink für die Jahre 1886 bez. 1885 wird angenommen

für Europa zu	252 000	Tonnen im Werthe von ca. 72500000 Mk.
„ Amerika „	39 000	„ „ „ „ „ 13 800 000 „
„ die übrigen Erdtheile zu	26 000	„ „ „ „ „ 8 300 000 „
für die Erde zu	317 000	Tonnen im Werthe von ca. 94 600 000 Mk.

In Deutschland produciren nur Schlesien, Westphalen und Rheinland in 23 resp. 2 resp. 5 Werken Zink und beschäftigen 6755 resp. 678 resp. 1530, im Ganzen 8963 Arbeiter.

Die Verwendung des Zinks. Die Verwendung des Zinks ist eine ausserordentlich vielseitige. Vermöge seiner elektrischen Eigenschaften, wegen seiner hervoragenden Stellung in der Reihe der Elektricitätserreger wird ein bedeutender Theil seiner Production zur Erzeugung galvanischer Ströme benutzt. Ferner wird es zu Draht ausgezogen und zu Blech ausgewalzt und dient in letzterer Form zur Dachbedeckung, zur Herstellung von Röhren und zahlreichen Gefässen, welche der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind. Eine sehr wichtige Rolle spielt das Zink als Rostschutzmittel für das Eisen. Vermöge seiner stark positiven Eigenschaften macht es das Eisen negativ und deshalb weniger geneigt, den negativen Sauerstoff aus feuchter Luft anzuziehen, so dass selbst bei geringer Verletzung des Zinküberzuges und Blosslegungen von Eisenstellen an diesen kein Rost auftritt, weil die Nähe des Zinks bis auf gewisse Entfernung noch ihre

rostschützende Wirkung ausübt. Zinn und Nickel, die so häufig als Rostschutz angewendet werden, prädestiniren bei der geringsten Unterbrechung des Ueberzuges gerade wegen ihrer negativen Eigenschaften das Eisen zum Rosten. Die Verzinkung des Eisens geschieht entweder auf heissem Wege durch Eintauchen des Metalles in über seinen Schmelzpunkt erhitztes Zink oder neuerdings mit Erfolg auch auf elektrolytischem Wege. In beiden Fällen muss das Eisen vorher metallisch blank gebeizt und gescheuert, sowie fettfrei gemacht werden, wenn eine wirklich dauerhafte Verzinkung erzielt werden soll. Eine weitere Verwenduug des Zinks ist die zu gegossenen Kunst- und Gebrauchsgegenständen. Zinkguss ist wohlfeil, haltbar gegen Atmosphärilien, und sehr rein und scharf. Da es sich leicht löthen lässt, können grosse Stücke in Theilen gegossen und dann zusammengelöthet werden. Der Hauptsitz der Zinkgusswaarenindustrie ist Berlin und Wien. Angeregt durch KRIEGER, der zuerst 1826 Zink zu Hohlstücken giessen liess, bildete GEISS die Zinkgiesserei weiter aus, während BEUTH und SCHINKEL als die Ersten Zinkguss architektonisch verwendeten. Um den Kunstgusssachen ein schönes Aeussere zu geben, werden dieselben lackirt, broncirt oder auf elektrolytischem Wege mit einem anderen Metall, wie Nickel, Kupfer, Messing etc. überzogen. Man kann auch Zinkgusswaaren durch gewisse Methoden die mannigfachsten Färbungen ertheilen. In der Industrie wird das Zink noch beim Drucken, beim Entsäuern des Rüböls, zur Entsilberung des Werkbleis sowie zur Bereitung zahlreicher Legirungen, von denen Messing und Neusilber die technisch wichtigsten sind, angewendet. In der Chemie dient es zur Entwicklung von Wasserstoff und zwar gilt der Zinkstaub, ein Gemisch von Zink und Zinkoxyd, als ganz vorzügliches Reductionsmittel. Mittelst Zinkdampf kann man viele Metalle wie Fe, Ni, Co aus ihren Chlorverbindungen ausscheiden (251), ferner verdrängt das Zink alle negativen Metalle aus ihren Salzlösungen. Es findet deshalb in der Analyse Verwendung.

Eigenschaften. Physikalische Eigenschaften. Das Zink ist ein stark glänzendes, blauweisses Metall. Es krystallisirt in reinem Zustande in den Formen des hexagonalen Systems, während bei kupfer-, arsen- und natriumhaltigem Zink reguläre Formen beobachtet wurden. NÖGGERATH (86) erhielt es in sechsseitigen Säulen, ROSE (87) in hexagonalen Prismen, zwischen deren Flächen und den Endflächen schmale Abstumpfungsflächen, die zur Endfläche 110° 31′ bis 111° 50′ geneigt waren, auftraten. In grossen, flachen, hexagonalen Pyramiden von 6 bis 7 Millim. Kantenlänge, die eine zur Hauptaxe senkrechte Spaltbarkeit aufwiesen, konnte es STOLBA gewinnen (88), indem er das flüssige Metall auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters ausgoss und den noch flüssigen Theil von dem erstarrenden abtropfen liess. SHARPLES (89) beobachtete an der erhitzten Stelle einer thermoelektrischen Batterie, welche aus einer Legirung von Zink und Antimon einerseits und Silber andererseits zusammengesetzt war, Bildung von Zinkkrystallen. NICKLES (90) will auch an chemisch reinem Zink, regulären Formen, Pentagonaldodekaëdern begegnet sein, doch sind dieselben nach ROSE wahrscheinlich keine einfachen Individuen (91), sondern Zusammenwachsungen, während STOVER anderer Meinung ist (92). Kupferhaltiges Zink krystallisirt nach ROSE regulär (93), RIETH und BEILSTEIN (94) fanden Zink, welches noch 4$\%$ Natrium enthielt, in regulären Würfeln, COOKE arsenhaltiges Zink in Octaëdern krystallisirt (95). Weil das für sich allein hexagonal krystallisirende Zink auch in nicht in äquivalenten Verhältnissen erfolgenden Verbindungen mit anderen Metallen regulär zu krystallisiren vermag, halten es die meisten Forscher für dimorph.

Diese Ansicht wird auch von BOLLEY (96) getheilt, welcher eine Veränderung der Eigenschaften des Zinks mit der Temperatur, bis zu welcher es beim Schmelzen erhitzt wurde, beobachtete. Bis zum Glühen erhitztes Zink erstarrt nach ihm beim Umgiessen mit grossblättrigem Gefüge, bis eben zum Schmelzen erhitztes mit kleinkörnigem: letzteres ist dehnbarer als ersteres und löst sich viel langsamer in verdünnter Schwefelsäure. RAMMELSBERG (97) führt diese Veränderung nicht auf eine molekulare Modifikation in Folge stärkeren Erhitzens zurück, sondern findet ihre Veranlassung in der langsameren oder rascheren Abkühlung des geschmolzenen Zinks, welchem bei raschem Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand eine gewisse Passivität ertheilt wird. Der Schmelzpunkt des Metalles liegt zwischen 415·3 und 433·3°, je nachdem ein Luft- oder Quecksilberthermometer Verwendung findet (98). Bereits wenige Grade oberhalb seines Schmelzpunktes beginnt bereits seine Verdampfung; im Vacuum destillirt es schon bei 185° und ist sublimirbar, so dass es auf diese Weise von vielen Verunreinigungen getrennt werden kann (99). Den Siedepunkt bestimmten SAINTE-CLAIRE DEVILLE und TROOST zunächst (100) zu 1039° bis 1040°, während sie ihn später unter Anwendung eines mit trockener Luft gefüllten Thermometers bei 940° bis 954° fanden (101). J. VIOLLE (102) fand ihn bei 930°, E. BECQUEREL (103) unter Anwendung verschiedener Luftpyrometer bei 891° resp. 932°. An der Luft verbrennt das Zink mit mattgrüner Flamme unter Ausstossen eines dichten, weissen Rauches von Zinkoxyd (104).

Das Atomgewicht des Zinks schwankt nach den Angaben verschiedener Forscher zwischen 65 und 65·5. Es wurde entweder aus Salzen, wie aus Zinknitrat, aus Chlorkalium-Chlorzink, aus dem Sulfat oder auch durch Messen der Wasserstoffmengen, welche das reine Metall mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt, bestimmt (105). Das Molekül des Zinks besteht, wie die Dampfdichtebestimmung beweist, nur aus einem Atom (106). Ueber die Grösse des Durchmessers des Zinkmoleküls sind von W. THOMSON (107) und G. JÄGER (108), über Atomvolumen und Affinität von E. DONATH und J. MAYRHOFER Versuche angestellt worden (109). Das specifische Gewicht des Zinks ändert sich mit der Behandlung des Metalls. BOLLEY (110) und RAMMELSBERG (111) fanden folgende Zahlen:

	langsam abgekühlt		rasch abgekühlt	
	BOLLEY	RAMMELSBERG	BOLLEY	RAMMELSBERG
Bei Schmelzhitze ausgegossen	7·145	7·128	7·158	7·147
Bei Glühhitze ausgegossen	7·120	7·101	7·109	7·037

G. QUINCKE bestimmte es bei 0° zu 7·119, bei 360° zu 6·900 (112), W. CH. ROBERTS und J. WRIGHTSON bei festem Zink zu 7·2, bei flüssigem zu 6·48 (113). W. SPRING fand es bei 16° zu 7·142, setzte er das Metall aber während dreier Wochen einem Druck von 20000 Atm. aus, zu 7·153 bei 16° (114). Während ungewalztes Zink nach KARSTEN das spec. Gew. 6·9154 zeigt, wird es durch Walzen auf 7·3 verdichtet; woraus man schliessen muss, dass das Zink beim Erstarren Hohlräume in sich einschliesst. Das käufliche Metall zeigt nach BRISSON das spec. Gew. 6·861, arsenfreies undestillirtes nach MATTHIESSEN 7·148 bei 15° (115). Nach NIES und WINKELMANN schwimmt festes Zink auf flüssigem, wenn man das feste Metall zuvor hoch erhitzt, und zwar findet die Volumenveränderung beim Schmelzen ihren Ausdruck in dem Werth $\frac{S}{s} = 1·002$, wenn S das specifische Gewicht des flüssigen, s das des festen Metalls ist (116).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist besonders das Handelszink ziemlich spröde und brüchig, nur chemisch reines Zink zeigt auch hier eine gewisse Dehnbarkeit. Zwischen 100 und 150° wird auch unreines Zink geschmeidig, lässt sich zu dünnen Blechen auswalzen und zu Draht ziehen.

Bei stärkerem Erhitzen nimmt seine Geschmeidigkeit wieder ab und bei 200° ist es bereits so spröde, dass es sich zu feinem Pulver zerstossen lässt. Hingegen behält einmal geschmeidig gemachtes Zink auch bei gewöhnlicher Temperatur seine Dehnbarkeit bei. S. KALISCHER (117) studirte den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Metalles und fand, dass gewalztes Zink schon beim Erhitzen auf 150° krystallinisch wird, wie sich aus mittelst Kupfervitriol erzeugten Aetzfiguren erkennen lässt. Bei 130° tritt ein dem Schreien des Zinnes ähnliches Geräusch auf, wie es auch schon von J. C. DOUGLAS (118) beim Pressen von gewalztem, in die Nähe seines Schmelzpunktes erhitztem Zink beobachtet worden war. Mit dem Krystallinischwerden wird das Metall klanglos und leichter brüchig. Oberhalb 300° treten einzeln ausgebildete Krystalle schärfer hervor. Selbst bei auf 320 bis 330° erhitztem Zink konnte gegenüber dem gewöhnlichen gewalzten nur eine Dichtigkeitszunahme von 0·04% bemerkt werden. Ueberhaupt zeichnet sich das gewalzte Zink durch einen hohen Grad von Homogenität aus (119). Die Festigkeit des Metalls ist gering. Nach KARMARSCH (120) besitzt ein Millimeter dicker Zinkdraht nur eine Festigkeit von 11·75 Kilogrm.

G. QUINCKE stellte die Capillaritätsconstante, welche den auf 1 □ Millim. der Oberfläche ausgeübten Zug in Grammen misst, bei 15° zu 557 Grm. für hart gezogenes Zink fest (121). Die Härte beträgt nach CALVERT und JOHNSON 183 (Roheisen = 1000) (122). Die Ausdehnung, welche das Zink bei Erhöhung der Temperatur erleidet, ist bedeutender als die aller anderen im Gebrauche befindlichen Metalle. Die Linearausdehnung des gehämmerten Metalles zwischen 0° und 100° wurde zu 0·002193 bestimmt, d. h. zu $\frac{1}{456}$ des Volumens. Eine horizontal gegossene Zinkstange dehnt sich weniger aus, als eine vertikal gegossene, bei der die Blätterdurchgänge anders zur Längsrichtung der Stange liegen (123).

FIZEAU (124) bestimmte die Wärmeausdehnung an comprimirtem Metallpulver. COMSTOCK (125) beobachtete eine ungleichmässige Längenausdehnung des Zinks bei denselben Temperaturen. Die cubische Ausdehnung des Zinks wurde von KOPP (126) für 1° zu 0·000089 bestimmt. Zu ganz ähnlichem Resultat gelangte A. MATTHIESSEN (127).

Die latente Schmelzwärme fand PERSON zu 28·13 Wärmeeinheiten (128). A. LEDEBUR bestimmte die Schmelzwärme des Zinks bei dessen Schmelztemperatur zu 412° (129).

Die specifische Wärme beträgt zwischen 0 und 20° nach REGNAULT 0·0956, nach Anderen 0·09393 (130). Bestimmungen der specifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen führte A. NACCARI aus (131). DULONG und PETIT finden sie zwischen 0 und 100° zu 0·0927, zwischen 0 und 300° zu 0·1015. Die Wärmeleitungsfähigkeit gewalzten Zinks beträgt 641, von vertikal gegossenem 628, von horizontal gegossenem 608 [nach CALVERT und JOHNSON (132)] wenn die feinen Silbers = 1000 ist, während WIEDEMANN und FRANZ sie zu 281, G. KIRCHHOFF und C. HANSEMANN zu 254·5 bestimmten (133). Das Zink ist eines der am stärksten positiven Metalle und steht in der galvanischen Spannungsreihe obenan. Sein elektrisches Leitungsvermögen für galvanische Elektricität fand

E. BECQUEREL (134) bei 12 bis 13° zu 24·164, wenn die des ausgeglühten Silbers 100 ist. Der Widerstand nimmt nach ihm mit der Temperatur zu, was LENZ (135) bestreitet, MÜLLER (136) bestätigt fand. A. MATTHIESSEN (137) bestimmte das elektrische Leitungsvermögen chemisch reinen Zinks bei 17·6° zu 27·39 (Silber = 100), L. WEILLER (138) zu 29·9. Das Zink ist ein stark diamagnetisches Metall. Die optischen Eigenschaften sind vielfach untersucht worden. J. H. GLADSTONE fand (139) das Refractionsäquivalent $P \cdot \frac{u - 1}{d}$ zu 4·8 und das specifische Brechungsvermögen zu 0·147. (P = chemisches Aequivalentgewicht des Zn, u Brechungsindex, d Dichte).

Das Spectrum des Zinkdampfes zeigt Linien in Orange, Gelb, Grün und Blau. Zur Kenntniss des Zinkspectrums sei auf die Arbeiten von A. CORNU (140), N. LOCKYER (141), G. CIAMICIAN (142), W. N. HARTLEY (143), H. BECQUEREL (144), J. KANONNIKOW (145), THALÉN (148), G. D. LIVEING und J. DEWAR (146), H. KNOBLAUCH (147) verwiesen.

Chemische Eigenschaften. Das Zink verändert sich weder an trockener Luft noch in luftfreiem Wasser. Es bleibt unter diesen Bedingungen blank. Gegen die Einwirkung feuchter Luft jedoch ist es sehr empfindlich und zwar um so mehr, je weniger glatt und glänzend seine Oberfläche ist. Es bildet sich dann unter gleichzeitiger Einwirkung der Kohlensäure der Luft ein mattweisser Ueberzug, welcher aus wasserhaltigem, basisch kohlensaurem Salz von wechselnder Zusammensetzung besteht. Dieser Ueberzug haftet auf dem Zink ausserordentlich fest, kann nur schwer durch mechanische Einflüsse entfernt werden und schützt das darunter befindliche Metall vor weiterer Oxydation. Nach Untersuchungen PETTENKOFER's wurden von einem Zinkdach per Quadratfuss in 27 Jahren nur 8·4 Grm. Zink oxydirt und von diesen etwa nur die Hälfte durch atmosphärische Niederschläge weggespült (149).

Zink zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur bei kräftiger Sauerstoffzufuhr und sehr langsam unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd (150). Etwas rascher findet die Einwirkung statt, wenn an Stelle des compakten Zinks Zinkstaub Verwendung findet, doch wird eine wesentliche Beschleunigung selbst durch Spuren von Alkalien oder Säuren bewirkt. Bei Rothglühhitze zersetzt Zink das Wasser leicht. Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls bestimmen im wesentlichen die Schnelligkeit der Löslichkeit und die Intensität der Wasserstoffentwicklung. Während auch nur durch geringe Mengen anderer Metalle verunreinigtes Zink sich unter Gasentwicklung in Schwefelsäure löst, ist chemisch reines Zink in der Säure in der Kälte wenigstens nahezu unlöslich.

Die Wasserstoffentwicklung ist um so stürmischer, je mehr fremde Metalle dem Zink beigemengt sind. Durch diese von DE LA RIVE zuerst (151) beobachtete Thatsache wurde die Ansicht der Anhänger der Contakttheorie gestärkt, dass nämlich zwischen dem Zink und den elektronegativen, es verunreinigenden Metallen eine Ausgleichung einer elektrischen Potentialdifferenz stattfinde und zwar durch die Säure hindurch, welche hierbei in ihre elektronegativen und positiven Bestandtheile zerlegt werde und die Auflösung des Zinks bewirke. Diese Anschauung erklärt nicht die Thatsache, dass in der Hitze auch chemisch reines Zink von Säuren gelöst wird. Allen Ansprüchen gerecht wird die Annahme, dass reines Zink, in Säure getaucht, sofort von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre, welche die weitere Einwirkung der Säure hindert, umgeben wird (152). Auch glattes und polirtes Zink löst sich wegen des Ad-

härirens der Wasserstoffbläschen an der Metalloberfläche ungleich langsamer in Säuren, als Zink mit rauher Oberfläche (153). Ueber das Verhalten von Zink verschiedener Reinheit gegen Schwefelsäure verschiedener Concentration liegen zahlreiche Versuchsresultate vor (154). CALVERT und JOHNSON (155) fanden, dass von chemisch reinem Zink innerhalb zwei Stunden nur 0·03 Grm. durch 50 Cbcm. kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure erfolgt in der Wärme unter Entwicklung schwefliger Säure, mässig verdünnte Säure entwickelt hierbei Schwefelwasserstoff und wenig schweflige Säure, stark verdünnte Schwefelsäure reines Wasserstoffgas. Eingehender untersucht wurden diese Reactionen zwischen Zink und Schwefelsäure neuerdings von M. PATTINSON, MUIR und R. H. ADIE (156). Die Löslichkeit in Schwefelsäure hängt auch davon ab, ob das Metall bei hoher oder niedriger Temperatur geschmolzen, rasch oder langsam abgekühlt wurde (96). Von 100 Thln. Zink werden durch verdünnte Schwefelsäure in gleicher Zeit gelöst:

	Langsam abgekühlt		Rasch abgekühlt	
	BOLLEY	RAMMELSBERG	BOLLEY	RAMMELSBERG
Bei Schmelzhitze ausgegossen	47·5	74·1	13·0	0·9
Bei Glühhitze ausgegossen	100·0	69·4	85·5	9·5

Gegen Salzsäure verhält sich Zink genau, wie gegen Schwefelsäure, nur erfolgt die Einwirkung rascher. Unter erhöhtem Luftdruck vermindert sich die Löslichkeit in Salzsäure erheblich (157).

In Salpetersäure löst sich auch chemisch reines Zink leicht auf. Hierbei wird jedoch kein Wasserstoff entwickelt, sondern es bilden sich alle niedere Oxydationsstufen der Salpetersäure und schliesslich Ammoniak. Die sich bildende Menge des letzteren ist nach SAINTE CLAIRE-DEVILLE (158) unabhängig von der Concentration der Säure, während sie nach C. MONTEMARTINI (159) von der Concentration sowohl als von der Temperatur beeinflusst wird. Der Mechanismus der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure hat verschiedene Erklärungen gefunden (159, 160).

Nach GUYTON DE MORVE soll Zink von reinem destillirten Wasser mehr als von hartem Wasser angegriffen werden (161). Bei Gegenwart stickstoffhaltiger, organischer Stoffe findet eine langsame Einwirkung des Wassers statt, welche durch Beimengung fremder Metalle zum Zink sehr beschleunigt wird (162). Die Einwirkung von Zink auf Brunnenwasser ist von PETTENKOFER und Anderen (163) eingehend untersucht worden. Es ist festgestellt, dass sich Zink niemals im Wasser in Lösung befindet, sondern event. als basisch kohlensaures Salz darin suspendirt ist und von den Filtern zurückgehalten wird. Von Meerwasser wird Zink angegriffen, während sich verzinktes Eisen am widerstandsfähigsten von allen Metallen in ihm erwiesen hat (164). Innerhalb eines Monats betrug für 40 Quadratcentim. in Seewasser getauchtes Metall der Gewichtsverlust in Grammen bei

Stahl	Eisen	Cu	Zink	Blei	verzinktem Eisen
105·31	99·30	29·72	34·34	25·69	14·42 Grm.

Von organischen Säuren, insbesondere von Essigsäure, wird Zink gelöst. Salmiaklösung wirkt selbst in der Hitze kaum ein, nur bei Gegenwart von Kupfer und Silber bilden sich Krystalle von Chlorzink-Chlorammonium, die beim Erwärmen leicht Ammoniak abgeben (165). Alaunlösung wird in der Kälte nicht verändert (166), in Eisenvitriollösung bildet sich nach längerer Zeit ein ockergelber Schlamm, der aus schwefelsaurem Eisenoxyd und Zinksulfat

besteht (167). Die Einwirkung von Kochsalzlösung beruht nach A. SIERACH (168) auf einer unter Wasserstoffentwicklung erfolgenden Bildung von Chlorzink-Chlornatrium und Abscheidung von Zinkoxyd, welches sich in der Chlornatriumlösung allmählich auflöst. Von A. WAGNER (169) und C. SNYDERS (170) ist die Einwirkung verschiedener Salzlösungen eingehend untersucht worden. Ersterer verwandte lufthaltige und luft- und kohlensäurehaltige Lösungen. Letzterer fand, dass die Löslichkeit des Zinks in Ammoniaksalzen mit zunehmender Concentration und Temperatur steige. Chloride und Kaliumsulfat werden besonders leicht zersetzt, schwieriger die Hydrate der Alkalien, Barythydrat und schwefelsaures Magnesium; Alkalicarbonate und Phosphate lösen nur bei Zutritt von Sauerstoff Zink auf, in hartem, auch Chloride und Sulfate der Alkalien enthaltendem Brunnenwasser ist es unlöslich. In wässrigen Alkalien löst sich Zink in Berührung mit Eisen oder Platin unter Wasserstoffentwicklung. Bei 40° besonders bewirkt Zink auf Ammoniaksalzen Entwicklung von Wasserstoff, nur salpetersaures Ammonium liefert hierbei Stickoxydul (174). Die fetten Oele vermögen Zink zu lösen (171). In Berrührung mit feuchtem Eichenholz wird Zink, wohl durch die Gerbsäure. stark angegriffen, Tannenholz ist ohne jeglichen Einfluss (172).

Schweflige Säure und concentrirte Schwefelsäure werden durch Zink unter Bildung von Schwefelwasserstoff beim Erwärmen reducirt. Kohlensäure oxydirt es bei Rothgluth. Chlorbarium und Chlorsilicium werden durch Zinkdampf bei hoher Temperatur reducirt (173). Es fällt die meisten anderen Metalle aus ihren Lösungen, wie Kupfer, Blei, Cadmium, Arsen etc.

Schüttelt man Zink mit defibrinirtem, mit Wasser verdünntem Blute, so wird diesem nach STRUVE (175) Sauerstoff und Kohlensäure entzogen, da Fällung von Blutfarbstoff und Albumin stattfindet. Zink äussert auf die Mikroben eine stark giftige Wirkung (176). Dem pflanzlichen Organismus ist das Metall schädlich (177).

Legirungen.

Aluminium und Zink. Die beiden Metalle verbinden sich leicht beim Schmelzen (178). DEBRAY beschreibt eine Legirung von 97 Thln. Aluminium und 3 Thln. Zink als hart, dehnbar und glänzend. Nach F. J. SEYMOUR und H. BROWN bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches bestehend aus 60 Thln. Kaolin, 60 Thln. Galmei, 120 Thln. bituminöser Steinkohle und Weidenkohle und 3 Thln. Salz eine Aluminiumzinklegirung (179). Auch mit Hilfe des elektrischen Stromes kann man unter bestimmten Verhältnissen aus einem aus Aluminiumsalzlösungen und Zinksalzlösungen bestehenden Gemisch geeigneter Concentration aluminiumhaltiges Zink niederschlagen. Die so erhaltene Legirung ist körniger und härter, als ein Niederschlag von reinem, auf elektrolytischem Wege gewonnenen Zink (180). Die Zinkaluminiumlegirung findet einmal als rostschützender Ueberzug auf Eisen und Stahl und dann auch bei der Entsilberung des Werkbleies Verwendung. Die Anwesenheit von Aluminium verhindert eine Oxydation des Zinks und bewirkt eine leichtere und raschere Absonderung der Zinksilberlegirung (181). Auch zum Löthen von Aluminium wurde eine Legirung desselben mit Zink und Kupfer in Vorschlag gebracht (182).

Antimon und Zink. COOKE (183) erhielt zwei krystallisirte Verbindungen Zn_3Sb_2 und Zn_2Sb_2, wenn er die beiden Metalle in entsprechenden Verhältnissen zusammenschmolz. Erstere Legirung krystallisirt in rhombischen Prismen des trimetrischen Systems, letztere in rhombischen Octaëdern mit gerader End-

fläche. Erhöht man den Zinkgehalt über das der Formel Zn_3Sb_2 entsprechende Maass, so bilden sich Krystalle derselben Form, aber von höherem Zinkgehalt. Die Antimonzinklegirungen, insbesondere Zn_3Sb_2, zersetzen Wasser unter lebhafter Gasentwicklung. Beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus Zn_3Sb_2 fast reinen Antimonwasserstoff. Eine Legirung von 17 Thln. Zink, 2 Thln. Antimon, 1 Thl. Kupfer ist das sogen. Antifrictionsmetall.

Arsen und Zink. Eine Legirung dieser Metalle erhält man durch Einrühren von 75·2 Thln. Arsenpulver in schmelzendes Zink. Dieselbe ist ausserordentlich spröde. Beim Erhitzen von Zink mit arseniger Säure erhält man eine in weissen, rhombischen Prismen krystallisirende Verbindung. Die Vereinigung der beiden Metalle findet sehr lebhaft, unter Feuererscheinung statt. A. DESCAMPS (184) erhielt eine Legirung Zn_3As_2 in glänzenden, octaëdrischen Krystallen beim Ueberleiten von Arsendampf im Wasserstoffstrom über noch nicht bis zum Schmelzen erhitztes Zink. Die Legirung Zn_3As_2 liefert beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure annähernd reines Arsenwasserstoffgas.

Blei und Zink. Nach Rose (185) löst Blei nur 1·6 % Zink, Zink nur 1·2 % Blei. Nach REICH (186) kann Blei 1·3 bis 1·5 % Zink, nach KARSTEN Zink bis 2·5 % Blei aufnehmen. Legirungen von Zink, Blei, Antimon und Kupfer dienen als Giessmaterial. Das Bleizink bildet sich bei der Entsilberung des Werkbleis.

Cadmium und Zink. Legirungen beider Metalle bilden sich bei der Verarbeitung cadmiumhaltiger Zinkerze. Dieselben sind spröder als Zink und zeigen einen feinkörnigeren Bruch, als dieses.

Alkalimetalle und Zink. Beim Eintragen der Alkalimetalle in schmelzendes Zink bilden sich unter lebhafter Reaction Legirungen. Dieselben zersetzen stürmisch das Wasser. Sie finden besonders zur Darstellung organischer Zinkverbindungen Anwendung.

Calcium und Zink. Zinkcalcium stellten NORTON und TWITTCHEL (187) nach der bereits von CARON 1860 angegebenen Methode dar. Durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. $CaCl_2$, 4 Thln. Zn und 1 Thl. Na erhielten sie je nach dem Grade der Erhitzung Legirungen mit 2 bis 6 % Calcium, deren Schmelzpunkte zwischen 310 und 640° lagen. Legirungen mit mehr als 2·28 % Ca sind spröde, glänzend und bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirbar. Die Legirungen werden nach CARON kaum von Wasser, Schwefelsäure und Oxalsäure, aber leicht von Salzsäure und Salpetersäure gelöst. G. v. RATH erhielt beim Zusammenschmelzen von Calcium mit viel überschüssigem Zink eine quadratisch krystallisirende Legirung mit 4·9 % Calciumgehalt vom spec. Gew. 6·3726 (188).

Eisen und Zink verbinden sich bei der Schmelztemperatur des letzteren in wechselnden Verhältnissen zu äusserst spröden, brüchigen Legirungen, welche man allgemein als Hartzink bezeichnet. Dieselben bilden sich bei feuerflüssiger Verzinkung des Eisens, indem das geschmolzene Zink Eisen auflöst. Die Legirungen sind specifisch schwerer als Zink, schmelzen höher als dieses und treten als zinnweisse, blättrige, feinkörnige, mehr oder minder gut krystallisirte Körper auf. Sie enthalten bis zu 10 % Eisen, durchschnittlich meist 5 % (190). Durch wiederholtes Umschmelzen in eisernen Kesseln und langsames Abkühlen kann man aus der Legirung das Eisen bis auf 0·1 % entfernen (189). Eisenzinklegirungen wurden früher in England zu grobem Messingguss verwendet. — Auch viele Kupferzinklegirungen enthalten Eisen in grösseren Mengen, wie SOREL's Legirungen und das Deltametall, die weiter unten besprochen werden.

Noch eisenreichere Zinklegirungen mit mehr als 9 % Eisengehalt können nach einem J. C. BULL patentirten Verfahren hergestellt werden (191). K. J. BAYER fand in einer Eisenzinklegirung Zn 83·66 %, Fe 13·00 %, Pb 2·70, Sn 0·06 %. Dieselbe war stark glänzend, sehr spröde, von feinkörniger Struktur und besass das spec. Gew. 7·485 (192).

Gold und Zink. Die beiden Metalle legiren sich mit einander. Eine Legirung von 12karätigem Gold mit Zink hat die Färbung der gesetzlichen Goldmünzen und wurde in England häufig zu Fälschungen gebraucht (199).

Kupfer und Zink. Die technisch wichtigsten Legirungen des Zinks sind diejenigen mit Kupfer. Die Färbungen dieser Legirungen sind je nach dem Verhältniss, in welchem die beiden Metalle in ihnen enthalten sind, rothgelb, goldgelb, gelb, hellgelb bis fast silberweiss. Man unterscheidet sie als Tombak, gelbes Messing, Blattgold, helles Broncepulver, Weissmessing oder »Platine«. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kupfer und Zink. Legirungen, welche ausserdem noch Nickel enthalten, stellen das Neusilber oder Argentan dar, zinkhaltig sind die Reichskupfermünzen und auch die Broncen der neueren Zeit, sowie die japanischen Broncen. Eisenhaltige Kupferzinklegirung ist das Deltametall.

Das Messing. Das Messing, welches lange vor dem Zink bekannt war, wurde früher fast ausschliesslich durch Schmelzen von Kupfer mit Kohle und Galmei dargestellt. Jetzt bereitet man es direkt durch Zusammenschmelzen von Zink und Kupferstücken in den gewünschten Verhältnissen in Tiegeln. Durch Vereinigung von Zink und Kupfer unter gewaltigem Druck (7500 Atm.) lässt es sich nur schwer erhalten, da sein specifisches Gewicht fast gleich dem seiner Componenten ist (215). Das gewöhnliche gelbe Messing enthält 71·5 % Kupfer und 28·5 % Zink. Mit der Steigerung des Zinkgehaltes erhöhen sich Härte und Schmelzbarkeit, während specifisches Gewicht, Geschmeidigkeit und Hämmerbarkeit sinken. Die röthere Färbung der Legirung hängt nur bis zu einem gewissen Grade mit dem höheren Kupfergehalt derselben zusammen. Sinkt der Kupfergehalt unter 70 %, so zeigen die Legirungen wieder röthlichere Färbungen, so dass z. B. eine Legirung aus gleichen Theilen Kupfer und Zink röther ist, als eine aus 4 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zink (212). Legirungen, welche mehr als 67 % Zink enthalten, sind fast silberweiss. Tombak enthält auf 84·5 Thle. Kupfer 15·5 Zink. Zusammenstellungen verschiedener Kupferzinklegirungen hinsichtlich ihrer Farbe, Hämmerbarkeit und ihres Bruches sind von MALLET (213) und GUETTIER (214) mitgetheilt worden. A. BAUER (216) untersuchte ein schön krystallisirtes Messing und fand seine Zusammensetzung zu Cu_2Zn. F. H. STONNER (217), welcher Kupferzinklegirungen vom geringsten bis zum höchsten Zinkgehalt darstellte und untersuchte, überzeugte sich, dass alle diese Verbindungen von Kupfer und Zink nur Mischungen isomorpher Metalle sind. Die an Zink reichen Legirungen krystallisiren nur schwer, während die 5 bis 6 % Zink enthaltenden besonders leicht krystallisiren. Die reinste gelbe Färbung zeigen die Legirungen von 75 bis 80 % Kupfergehalt

Eine Legirung aus 65·03 Kupfer und 34·76 Zink ist das aus England stammende Yellowmetall, welches schmiedbar ist. ELSNER (218) fand die Zusammensetzung dieses schmelzbaren Messings zu 60·16 Kupfer und 39·71 Zink, sein spec. Gew. zu 8·44 bei 10°, seine Farbe stark glänzend im Tone zwischen Tombak und Messing. Selbst schon ein geringer Blei- oder Eisengehalt soll die Schmiedbarkeit in hohem Grade beeinträchtigen (219).

Nach RICHE (220) findet bei Herstellung von Kupferzinklegirungen Contraction statt, die ihr Maximum bei Zn_3Cu_2 und Zn_2Cu erreicht. Dieselben sind ausserordentlich spröde und besitzen nicht die physikalischen Eigenschaften der Componenten. Das specifische Gewicht ist für Zn_2Cu zu 8·048, für Zn_3Cu_2 zu 8·171 gefunden worden. Die Dichtigkeit des Messings wird durch mechanische Bearbeitung erhöht. Tombak erleidet in seiner Dichte hierbei keinerlei Veränderung. Das Messing oxydirt sich an der Luft nur langsam, ist härter als Kupfer, schmilzt niedriger als dieses, ist geschmolzen dünnflüssig, wird beim Erstarren nicht blasig und empfiehlt sich deshalb insbesondere für Guss. Die Capillaritätsconstante, welche den auf 1 Millimeter der Oberfläche (Peripherie) ausgeübten Zug in Grammen misst, beträgt für Messingdraht (hartgezogen) 2547, für andere Messingwaaren 1751 (221). FIZEAU fand die Verlängerung der Längeneinheit zwischen 0 und 100° für ein Messing, das 71·5 % Cu, 27·7 % Zn und Spuren von Zinn und Blei enthielt, zu 0·001879 (222). Nach CALVERT und JOHNSON (223) beträgt dieselbe bei gegossenem Messing 0·001930, bei gehämmertem 0·001828. Die specifische Wärme des Messings ist 0·0939. Die Wärmeleitungsfähigkeit wurde bei rothem bis gelbem Messing zu 273 bis 311 von WIEDEMANN bestimmt, wenn die des Silbers 1000 ist. Das elektrische Leitungsvermögen beträgt bei 0° 15·75, bei 100° 13·31 für rothes Messing, 12·62 resp. 11 für gelbes Messing. Die Festigkeit nicht geglühten gewöhnlichen Messingdrahtes von 1 Millim. Dicke beträgt in Kilogrammen ausgedrückt nach KARMARSCH 51, von Klaviersaitendraht 45, von geglühtem gewöhnlichem Messingdraht 28, von geglühtem Klavierdraht 29·5. Nach CALVERT und JOHNSON ist die Härtescala für Kupferzinklegirungen je nach Zusammensetzung folgende, wenn der Druck durch das Gewicht gemessen wird, welches nöthig ist, um eine Stahlspitze in einer halben Stunde 3·5 Millim. tief in das Metall hineinzutreiben:

	Zusammensetzung in Procenten		Druck in Kgrm.	Vergleichungsmetalle Roheisen = 1000	Blei = 1
$ZnCu_5$	82·95 Cu	17·05 Zn	930	427	27·3
$ZnCu_4$	79·56 Cu	20·44 Zn	1020·5	469	30·1
$ZnCu_3$	74·48 Cu	25·52 Zn	1020·5	469	30·1
$ZnCu_2$	66·06 Cu	33·94 Zn	1028·6	473	30·3
$ZnCu$	49·32 Cu	50·68 Zn	1315·5	604	38·7
$CuZn_2$	32·74 Cu	67·26 Zn	sind so spröde, dass sie zerbrechen, ehe der Stahlkegel eindringt (224).		
$CuZn_3$	24·64 Cu	75·36 Zn			
$CuZn_4$	19·57 Cu	80·43 Zn			
$CuZn_5$	16·30 Cu	83·70 Zn			

Das Messing ist härter als jeder seiner Bestandtheile und bei über 50 % Zinkgehalt doppelt so hart als Kupfer.

Bei höherer Temperatur dissociirt Messing unter Zinkverlust (225). A. BOBIERRI (226) fand, dass Messing, welches im Augenblick des Gusses 40 % Zink enthielt, nach kaltem Auswalzen dann nur noch 36·19, nach heissem Auswalzen 35·27 % Zink hatte.

Das Messing ist durch Säuren schwer angreifbar, insbesondere die Legirung Cu_4Zn_3 (227). Beim Gelbbrennen von Messing wird dieses röther, indem ihm mehr Zink als Kupfer entzogen wird (228). Das Verhalten der verschiedenen Kupfer-Zinklegirungen gegen Salpetersäure und Schwefelsäure ist von CALVERT und JOHNSON untersucht worden (229). Concentrirte Salpetersäure und Salzsäure greifen stark kupferhaltiges Messing sehr wenig an, während sie sehr stark zink-

haltigem alles Zink allmählich entziehen. Concentrirte Schwefelsäure löst Legirungen mit vorwaltendem Zink nur sehr schwierig, leicht aber kupferreiche unter Oxydation des Zinks und Kupfers. Verdünnte Schwefelsäure wirkt bei 150° auf alle Messingsorten mehr oder weniger ein, mit Ausnahme der Legirung $CuZn$, welche von ihr gar nicht verändert wird. — Milchsäure und Essigsäure lösen aus dem Messing das Kupfer heraus. Durch Dextrin wird diese Löslichkeit (im Biere z. B.) geschwächt (230). Gegen Meerwasser sind die Legirungen mit 30 bis 40% Zinkgehalt am beständigsten, besonders wenn sie noch 1 bis 2% Eisen enthalten (231, 231 a). Nach Mallet (232) fördert ein Messing, das mehr als 31% Kupfer enthält, das Rosten des Eisens, das es berührt, während zinkreicheres das Eisen vor Rost schützt, insbesondere die Legirung mit 25·4 Cu und 74·6 Zn.

Das Rauschgold ist dünn ausgeschlagenes Messing. Die unechten Lyoner Goldtressen sind oberflächlich in Messing verwandelte Kupferstangen, die dann zu Draht ausgezogen werden.

Es existiren ausserdem noch eine grosse Anzahl dem Messing ähnliche Legirungen, welche mannigfaltige Verwendung in der Industrie finden und sich meist durch schöne, goldähnliche Farbe auszeichnen.

Die Oreïde. Diese Legirungen sind hellgoldfarben bis dunkelgoldfarben. Sie enthalten 90% Cu, 10% Zink oder 100 Thle. Kupfer, 17 Thle. Zink oder 68% Cu, 31% Zink, 0·5% Zinn, 0·25% Eisen (233).

Das Talmigold. Dasselbe besteht aus 86·5% Kupfer, 12·2% Zink, 1% Zinn und 0·3% Eisen als Verunreinigung (234).

Tombak oder Rothmessing, 84·5% Kupfer, 15·5% Zink.

Pinchbeck, 2 Thle. Kupfer, 1 Thl. Messing.

Mannheimer Gold, 70% Cu, 30% Messing, 0·6% Zinn.

Rothmetall, 55% Kupfer, 45% Messing.

Prinzmetall, 2 bis 3 Thle. Kupfer, 1 Thl. Zink.

Platine, weisse Legirung, 43% Cu, 57% Zn.

Broncefarben von blassgelb bis orange und kupferroth mit 82·3 bis 99·9% Kupfer. Dieselben dienen zum Druck in der Wachstuch- und Tapetenfabrikation (235).

Bidrae-Waare aus Indien 94% Zn, 4% Cu (236).

Bleihaltige Legirungen von Zink mit Zinn und Kupfer und Zinn hat Guettier dargestellt und eingehend untersucht (237). Geringe Mengen Blei sind übrigens häufig in Messing und Broncen enthalten, sehr viel Blei findet sich in manchen japanischen Broncen (242). Ein Messing mit 1·8% Eisengehalt stellt das Aichmetall dar (240). Dasselbe zeigt ein spec. Gew. von 8·37. Es ist analog der Gedge-schen Legirung zusammengesetzt und gegen Meerwasser besonders widerstandsfähig (231 a). Eisenreicher, härter, fester als dieses uud bei Rothgluth sehr dehnbar ist das Sterrometall (240). Es zeigt die Zusammensetzung 55·33% Kupfer, 41·80% Zn, 4·66% Eisen, das spec. Gew. 8·30 und dient wegen seiner absoluten Festigkeit beim Maschinenbau oft als Ersatz von Eisen und Stahl. Die Sorel'sche Legirung enthält 98 Thle. Zink, 1 Thl. Kupfer, 1 Thl. Gusseisen, ist hart wie Kupfer und zäher als Gusseisen, zum Guss von Statuen besonders geeignet.

Andere fanden die Legirung von 80 Thln. Zink mit 10 Thln. Kupfer und 10 Thln. Eisen sehr vortheilhaft (238). Alle diese Legirungen können nur schwer gleichmässig mit demselben Eisengehalt dargestellt werden. Diesen Fehler vermeidet das sogen. Deltametall (239). Durch Eintragen von Spiegeleisen oder

Ferromangan in auf 900° erhitztes Zink resultirt eine Legirung mit 9% Eisen und Mangan, welche in Barren gegossen und in geschmolzenes Kupfer eingetragen wird. Das Deltametall ist hart, zäh, leicht bearbeitbar, hochglanzpolitur fähig, geeignet zum Giessen, Schmieden, Walzen, zu Draht ausziehbar.

Durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Kupfer, 1 Thl. Zink, 7 Thln. Platin erhält man eine goldähnliche Legirung, die zu feinen Blättchen und Draht verarbeitet werden kann, und weder von der Luft noch von Salpetersäure angegriffen wird. Spuren von Eisen nehmen der Legirung die Geschmeidigkeit (243). A. WINKLER fand die sogen. Drittel-Silberlegirung aus 59·06 Thln. Kupfer, 9·57 Thln. Zink, 27·56 Thln. Silber und 3·45 Thln. Nickel bestehend. Die Legirung ist silberähnlich und zeigt gelblichen Bruch (244).

Ein wolframhaltiges Messing von hellem Bronceton und guter Streckbarkeit erhielt v. KLETZINSKY (245).

Die Reichskupfermünzen enthalten 95% Kupfer, 4% Zinn, 1% Zink.

Die grössere Mengen Zinn enthaltenden Zinklegirungen werden ausführlich unter Zinn besprochen, so insbesondere die Bronce. Von den Broncen enthalten besonders die japanischen und dann die neueren Statuenbroncen neben Kupfer hauptsächlich Zink und nur höchstens 3% Zinn. Die am stärksten rothgelbe, für den Guss noch geeignete Bronce enthält 84·42 Thle. Kupfer, 11·28 Thle. Zink, 4·3 Zinn, die am hellsten goldgelb gefärbte brauchbare Bronce 65·95 Thle. Kupfer, 31·56 Thle. Zink, 2·49 Thle. Zinn. B. H. THURSTON erfand als festeste Bronce die Legirung von 55 Kupfer, 43 Zink, 2 Zinn (246), während E. H. JOBBINS Legirungen von 56 Cu, 42 Zn, 2 Sn oder 57 Cu, 42 Zn, 1 Sn für noch fester hält. J. WEBSTER gewann eine Wismuthbronce, welche 20% Zink enthielt (247).

Das Neusilber. Das Neusilber und die zahlreichen ihm ähnlichen, mit den verschiedensten Namen belegten Legirungen bestehen aus Kupfer, Zink und Nickel. Unter dem Namen Packfong wurde diese Legirung aus China, wo sie als Pack-Tong (Weisskupfer) schon seit langen Jahren in Gebrauch war, nach Europa gebracht, 1776 von ENGSTRÖM zuerst untersucht und als aus Zink, Nickel und Kupfer bestehend erkannt. Eine nützliche Anwendung dieser Legirung machten in Europa zuerst Suhler Gewehrfabrikanten, doch wurde derselben erst eine grössere Verbreitung und Anwendung in der Industrie zu Theil, als 1824 Gebrüder HENNIGER in Berlin eine Fabrik von Weisskupfer- oder Neusilberwaaren errichteten und GEITNER in Schneeberg letztere in grösserem Umfang darstellte und als Argentan in den Handel brachte. Bald wurde die Legirung auch in Frankreich und England dargestellt und in ersterem Land als *maillechort* und Alfenid in letzterem als *german silver*, Elektron und Tutenay bezeichnet. Andere noch gebräuchliche Bezeichnungen sind Alpacca, Zunaid. Auf galvanischem Wege versilbertes Neusilber kam zuerst unter dem Namen China- oder Perusilber vor, jetzt wird es als *Electro-Plate* in den Handel gebracht und bietet den besten Ersatz für Silber. Bei den verschieden benannten, unter dem Gesammtbegriff Neusilber zusammengefassten Legirungen schwanken die drei Hauptbestandtheile in weiten Grenzen, als Nebenbestandtheile treten Blei, Eisen, Kobalt, Zinn, Aluminium, Antimon, Silber auf. Je grösser der Gehalt an Nickel ist, desto weisser ist die Legirung, doch verliert eine zu nickelreiche Legirung an Geschmeidigkeit und Festigkeit. Der Nickelgehalt beträgt am besten $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ vom Kupfergehalt der Legirung. Folgende Analysen (248) von Neusilber mögen hier Platz finden:

	Kupfer	Zink	Nickel	Sonstige Bestandtheile	Analytiker	Bemerkungen
Chines. Packfong	40·4	25·4	31·6	2·6Fe	FYFE	
Packfong . . .	40·6	43·7	15·6		ENGSTRÖM	
Neusilber von SHEFFIELD	63·34	17·01	19·13	Spuren Fe	LOUYET	
	62·40	22·15	15·05			
	62·63	26·05	10·85			
Berliner Neusilber						
Prima . . .	52	26	22			
Secunda . .	59	30	11			
Tertia . . .	63	31	6			
Rahmen für Buchdruckerpressen .	57·4	25	13	3Fe		Sehr elastisch
Silverine . . .	71—79·5	1—7·5	16—16·5	1 bis 1·5Fe 1 bis 2Co 1 bis 2·75 Sn u. 0·5Al	BADOUREAU	
Alliage tiers argent von Mounet	59·06	9·57	3·42	27·56Ag	CL. WEICKLER	Oberfl. wie reines Silber
Chinasilber . .	65·24	19·5	13	2Ag	MEURER	

Das Platinoid von BOTTOMLEY ist ein wolframhaltiges Neusilber (249).

Die Darstellung des Neusilbers geschieht in Sheffield, wie JÄHKEL mittheilt, folgendermassen: Man schmilzt zuerst alles Zink, d. s. 3½ Thle. mit 4 Thln. Kupfer, d. i. die Hälfte des anzuwendenden, und giesst die Legirung in dünne, leicht zu zerkleinernde Platten aus. Das übrige Kupfer wird mit dem gesammten Nickel, welches zwischen ½ und ¾ der Gesammt-Kupfermenge betragen darf, in einem Tiegel unter Zusatz von Steinkohlenpulver und Talg unter häufigem Umrühren geschmolzen, bis alles Nickel von der Oberfläche verschwunden ist, und allmählich die Zinkkupferlegirung unter Umrühren zugesetzt. Man kann auch zerkleinertes Kupfer, Zink und Nickel unter einer Schicht Kohlenpulver zusammenschmelzen. Für Reinheit der verwendeten Metalle ist Sorge zu tragen, besonders Arsengehalt verursacht schon in Spuren Sprödigkeit und Missfärbung des Neusilbers. Das zur Neusilberfabrikation bestimmte Nickel muss deshalb aus arsenfreien Nickelerzen gewonnen werden. Das Neusilber ist zäher und härter als Messing, von der Farbe zwölfgrädigen Silbers, lässt sich schmieden, zu Blech auswalzen, zu Draht ziehen, und ist in hohem Grade politurfähig. Auch zum Gusse ist es gut verwendbar, doch pflegt man ihm dann bis 3§ Blei hinzuzusetzen. An der Luft läuft es nur schwer an und ist rasch blank zu putzen. Es ist weit weniger gesundheitsgefährlich, als Messing oder Kupfer.

In Folge aller dieser Eigenschaften hat das Neusilber die ausgedehnteste Verwendung gefunden, von denen hier die für Haus- und Tafelgeräthe besonders erwähnt sei.

Die Festigkeit des Neusilberdrahtes bei 1 Millim. Dicke beträgt in geglühtem Zustande 40, in ungeglühtem 57·5 Kgrm. Das Argentan besitzt gegenüber dem elektrischen Strom einen sehr grossen Leitungswiderstand. Derselbe beträgt nach ARNDTSEN (wenn der des Kupfers bei 0° = 100 ist) für Argentan:

bei 0°	100°	200°
527·12	544·6	556·20.

Es wird deshalb diese Legirung für Stromwiderstände verarbeitet. Wolframhaltiges Argentan (249) soll noch einen 1·5 mal grösseren Widerstand dem elektrischen Strom entgegensetzen. Das Zink verflüchtigt sich aus Neusilber unvollständiger, als aus Messing, so dass der Nickelgehalt hierbei von Einfluss sein dürfte (250). Zur Ausprägung von Scheidemünzen finden in manchen Staaten Legirungen von Nickel, Zink, Kupfer und auch Silber Verwendung, so in der Schweiz (bis 1850) und in Chile.

Magnesium und Zink. Magnesium und Zink legiren sich erst durch Zusammenschmelzen der Metalle im Wasserstoffstrom (193). Auch aus Lösungen von Zink und Magnesium-Sulfaten kann mittelst des elektrischen Stromes an der Kathode eine Zinkmagnesiumlegirung niedergeschlagen werden (194).

Platinmetalle und Zink (195). Beim Zusammenschmelzen von Zink mit Iridium, Ruthenium und Rhodium entstehen Verbindungen, welche beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure einen schwärzlichen Rückstand, der aus etwa 20 ⅌ Zink und 80 ⅌ Platinmetall besteht, hinterlassen. Beim Erhitzen dieses Rückstandes im Vacuum auf 400° findet, ganz besonders bei der Rhodium-Verbindung, lebhaftes Verpuffen statt und es entstehen isomere, metallglänzende Legirungen, die in Königswasser unlöslich sind, während sich die schwärzlichen Pulver darin lösen (195 a). Die Iridium-Zinklegirung ist nicht krystallisirt (196), während die Legirungen mit Rhodium und Ruthenium krystallisirt sind. Letztere bildet hexagonale Prismen, die sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und langsam abbrennen (197).

Palladium und Platin geben beim Zusammenschmelzen mit Zink Legirungen, welche beim Erhitzen im Vacuum nicht explodiren und keine weitere isomere Modifikation erleiden (198). Eine Palladiumlegirung existirt nicht in bestimmten Proportionen, während beim Behandeln der Zink-Platinschmelze mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung der Zusammensetzung $Pt_2 Zn_3$ zurückbleibt (197). Osmium legirt sich überhaupt nicht mit Zink und kann diese Eigenschaft zur Trennung des Osmiums von den übrigen Platin-Metallen benutzt werden (198).

Quecksilber und Zink. Das Zinkamalgam wird erhalten durch Vermischen von Quecksilber mit geschmolzenem Zink. Auch durch Verreiben von 1 Thl. Zinkfeile mit 4 Thln. Quecksilberchlorid, einigen Tropfen Quecksilber und 2 Thln. Wasser kann es dargestellt werden. J. Walz empfiehlt hierbei alkalisches Wasser anzuwenden (200). Crookewitt stellt ein sprödes Zinkamalgam $Hg_2 Zn_3$ vom spec. Gew. 10·81 durch Eingiessen von geschmolzenem Zink in erwärmtes Quecksilber und Auspressen des Quecksilberüberschusses durch sämisch Leder dar. Joule erhielt (201) durch Lösen von Zink in Quecksilber und Auspressen ein Amalgam $Hg Zn_2$. Auf elektrolytischem Wege wurden folgende drei Amalgame gewonnen:

	I	II	III
Hg	100	100	100
Zn	30·4	122·8	184·9
Spec. Gew.	11·34	8·935	8·349.

III ist vermittelst einer heissen Lösung von Zinksulfat gewonnen. I stellt nahezu eine Verbindung gleicher Aequivalente der beiden Metalle dar. Durch starken Druck kann in I der Zinkgehalt bis zu 79·6 auf 100 Hg erhöht werden. Die Amalgame bilden weisse Krystallmassen (202). Nach E de Sonza (203) geben die Zinkamalgame erst weit oberhalb 360°, meist bei 440° die letzten

Spuren Quecksilber ab. Beim Erhitzen im Schwefeldampf entweicht innerhalb 10 bis 15 Stunden, beim Erhitzen im Quecksilberdampf in 60 Stunden alles Quecksilber (204). Bei Einwirkung von Zinkamalgam bei Gegenwart von Wasser bildet sich Wasserstoffsuperoxyd (205), während sich das Wasser in Folge Bildung von Zinkhydroxyd trübt. Amalgamirtes Zink ist für Säuren schwer angreifbar, was J. Ch. d'ALMEÏDA (206) auf die dem Amalgam festanhaftenden Wasserstoffbläschen zurückführt. Das Zink der galvanischen Elemente wird deshalb amalgamirt. Ein Zinkamalgam, aus 1 Thl. Zink und 12 Thln. Quecksilber bestehend, dient zur falschen Vergoldung (Vermessingung) des Kupfers. Sonst findet Zinkamalgam bei den Amalgamirungsverfahren der Gold- und Silbergewinnung Verwendung. Ein Zusatz von ihm begünstigt die Aufnahme von Silber und Gold durch das Quecksilber.

Silber und Zink. E. PELIGOT stellte eine Anzahl Silber-Zink und Silber-Zink-Kupferlegirungen dar, welche leichter schmelzbar sind, als die Kupfersilberlegirungen (207). Sie zeigen folgende Zusammensetzung:

	a	b	c	d	e	f
Ag	950	900	800	900	800	835
Zn	50	100	200	50	100	93
Cu				50	100	72.

Die Verbindungen mit Kupfer sind nach dem Guss sehr homogen, ductil, von starkem Klang, guter Elasticität. Durch Ausglühen erhalten sie ihre Dehnbarkeit wieder, wenn sie dieselbe durch oftmaliges Auswalzen eingebüsst haben. Ihre Farbe ist silberweiss, sie sind gegen Schwefelwasserstoff sehr beständig, und zwar um so mehr, je grösser ihr Zinkgehalt ist. Ag_2Zn und $AgZn$ sind sehr dehnbar, Ag_2Zn_3 und $AgZn_2$ so spröde, dass sie nicht mehr ausgewalzt werden können.

Thallium und Zink. CARSTANJEN (208) fand, dass sich beide Metalle im gleichen Verhältniss ihrer Aequivalente legiren. Die Legirung besitzt die Weichheit des Thalliums, erstarrt oberhalb 360° und läuft an der Luft an. Aus ihr gegossene Stangen knirschen beim Biegen.

Wismuth und Zink. Wismuth löst nur 8·6 bis 14·3 % Zink auf. Zinkreichere Verbindungen sind nur mechanische Auflösungen von Zink-Wismuthlegirungen in überschüssigem Metall (209). Eine Legirung mit einem Gehalt von 7·15 % Zink 92·85 % Wismuth erhielt GUTHRU. Dieselbe schmolz bei 248°, war also nach ihm eine eutectische Legirung, d. i. eine solche, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt, als jeder ihrer Componenten (210).

Wolfram und Zink. Mit Wolfram legirt sich das Zink schwer. Eine Wolframzinklegirung ist nur bei gleichzeitig erfolgender Reduction beider Metalle (211) erhältlich.

Ueber Legirungen, welche sich bei Einwirkung des positiven Zinks auf die Lösungen negativer Metalle bilden, haben in neuester Zeit MYLIUS und FROMM ausführlich berichtet (211a).

Zink und Sauerstoff.*)

Zinkoxyd, ZnO. Das Zinkoxyd, ZnO, die einzige Verbindung des Zinks mit dem Sauerstoff, findet sich in der Natur als Rothzinkerz oder Zinkit und

*) 1) DAUBRÉE, Compt. rend. 39, pag. 153. 2) REGNAULT, Ann. chim. phys. 62, pag. 350; DEVILLE, das. (3) 43, pag. 477. 3) W. u. T. HERAPATH, Chem. Soc. Qu. Journ. 1, pag. 42;

enthält dann häufig geringe Mengen Manganoxyd. Es krystallisirt hexagonal, hat die Härte 4 bis 4·5 und zeigt eine blut- bis hyacinthrothe Färbung. Auch auf künstlichem Wege kann man es in krystallisirtem Zustande gewinnen, so durch Glühen von Chlorzink im Wasserdampfstrome (1) oder von Zinkoxyd im langsamen Wasserstoffstrome (2). An Retorten und Oefen, welche zur Destillation des Zinks dienen, treten oft spiessförmige Aggregate kleiner, glänzender Krystallnadeln von Zinkoxyd auf, welche, wie vielfache Messungen ergaben, dem hexagonalen System angehören (3). SIDOT erhielt hexagonale Prismen von Zinkoxyd, wenn er Sauerstoff über erhitztes Zinkoxyd leitete (4), BRÜGELMANN durch Erhitzen des Nitrats glänzende, hemimorphe, hexagonale Pyramiden (5). ALEX GORGEU gewann hexagonales Zinkoxyd durch Erhitzen von 1 Thl. Zinksulfat mit $\frac{1}{3}$ bis 1 Thl. Natrium- oder Kaliumsulfat in grünlichen, perlmutterglänzenden Tafeln, während sich beim Calciniren von Zinknitrat Doppelpyramiden, beim Erhitzen von 5 Thln. Zinkfluorid mit 6 Thln. Fluorkalium sechsseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden ergaben (6).

Das Zinkoxyd wird als amorphes Pulver im Grossen durch Verbrennen von Zink an der Luft oder durch Erhitzen von kohlensaurem Zink und Zinkoxydhydrat dargestellt.

Darstellung aus metallischem Zink. In einem Flammofen in zwei rückwärts zusammenstossenden Reihen liegende Retorten aus Glashäfenmasse werden bis zur Weissgluth erhitzt und dann mit Zink gefüllt. Dasselbe verdampft, entweicht durch in den Retorten befindliche Oeffnungen und trifft hierbei mit einem auf 300° erhitzten Luftstrom zusammen, der es zu Zinkoxyd verbrennt und in Kammern weiter fortführt, in denen es sich als lockere, weisse Masse (*flores zinci* oder *Lana philosophica*) absetzt. In der Regel werden die aus den Reductionsmitteln bei der Gewinnung des Zinks austretenden Dämpfe des Metalles direkt zu Oxyd verbrannt.

Beim Verschmelzen zinkhaltiger Erze anderer Metalle in Schachtöfen setzt es sich bald als graugrüne Incrustation (7), bald in wohlausgebildeten Krystallen als »zinkischer Ofenbruch« ab. Uebrigens wird es auch direkt aus den Erzen dargestellt, so zu Newark in Pensylvanien und zu Ougrée bei Lüttich. Man reducirt hierbei die mit Coaks oder Anthracit gemengten Erze im Gebläseofen und verbrennt die entweichenden Dämpfe in einem Kanalsystem unter Luft-

---

W. P. BLAKE, Sill. Am. Journ. (2) 13, pag. 417; G. ROSE, Krystallochem. Mineralsyst. 1852, pag. 64; HAUSMANN, Abhandl. d. k. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen, 4. Inst., 1850, pag. 308; H. JORDAN, Wien. Akad. Ber. 11, pag. 8; SCHABUS, ebendas. 11, pag. 9; F. C. WEBER, DINGL. polyt. Journ. 148, pag. 466; W. H. MILLER, Phil. Mag. (4) 16, pag. 292; G. VOM RATH, POGG. Ann. 122, pag. 406; G. GREIM, Zeitschr. f. Kryst. 14, pag. 410. 4) Compt. rend. 69, pag. 201. 5) Ann. Phys. (2) 4, pag. 283; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, pag. 283; 1887, pag. 126. 6) Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 146; Compt. rend. 104, pag. 120. 7) CALVERT, Sill. Am. Journ. (2) 23, pag. 185; J. W. MALLET, ebendas. pag. 184. 8) G. DARLINGTON, DINGL. polyt. Journ. 169, pag. 445. 9) E. CL. PARNELL, Chem. News 42, pag. 201; DINGL. polyt. Journ. 235, pag. 408. 10) C. KOMAREK, DINGL. polyt. Journ. 238, pag. 96. 11) Chem. News 39, pag. 217; 40, pag. 13. 219. 12) F. C. GLASER, DINGL. polyt. Journ. 257, pag. 113. 13) Rép. chim. appliquée 1, pag. 325; DINGL. polyt. Journ. 175, pag. 40. 14) BRANDES, Arch. d. Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland 22, pag. 40; GRAHAM-OTTO, 5. Aufl., 3. Abthlg., pag. 774. 15) Arch. d. Pharm. (2) 65, pag. 136. 16) Jahresb. über d. Leistungen der chem. Technologie (Leipz., OTTO WIEGAND), 1880, pag. 100. 17) Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 2750. 18) Chem. News 24, pag. 177, 188. 19) Arch. Pharm. (2) 65, pag. 137 u. 67, pag. 151. 20) G. BRÜGELMANN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, pag. 126; BROOKS, POGG. Ann. 74, pag. 439; W. P. BLAKE, Sill. Am. Journ. (2) 31, pag. 371. 21) A. DITTE, Compt. rend. 72, pag. 762. 22) Derselbe, ebendas., pag. 858. 23) N. Arch. phys. nat. 41, pag. 434; 42, pag. 209. 24) POGG. Ann. 143, pag. 354, 497. 25) BINEAU, Compt. rend. 41, pag. 509.

zutritt (8). Andere laugen das Erz mit Schwefelsäure aus und reduciren das Zinksulfat dann mit Kohle oder mit natürlichem Schwefelzink zu Zinkoxyd (9). C. KOMAREK giebt an, 95 § Ausbeute an Zinkoxyd zu erhalten, wenn er in eine Bessemerbirne, deren Futter auf Weissgluth gebracht ist, bis nahe an den Siedepunkt erhitztes Zink einlässt, anbläst, und das entstandene Oxyd in die Flugstaubkammern ablässt. Wird der Boden der Birne mit glühendem Coaks und Zinkerz bedeckt, so kann aus letzterem das Oxyd selbst gewonnen werden (10). J. HOLLWAY erhält es als Sublimat aus Pyriten, die durch Einblasen von Luft rapid oxydirt werden (11), während andere empfehlen, die oxydirten Zinkerze oder gerösteten Blenden mit Bindemitteln und Coaks zu Tiegeln zu formen und in Flammöfen zu reduciren, und dann in geeigneter Weise durch die Luft zu oxydiren (12). Andere Verfahren sind noch von WETHERILL, LATRY, CHEVALLIER u. a. angegeben worden (13).

Für die Darstellung des Zinkoxyds aus dem kohlensauren Zink und Zinkoxydhydrat haben WACKENRODER (14) und MOHR (15) Methoden angegeben, bei denen es hauptsächlich auf die Darstellung einerchemisch reinen Zinksalzlösung, aus der dann das kohlensaure Zink erst bereitet wird, ankommt. Man benutzt zur Darstellung dieser Lösung Schwefelsäure oder Salzsäure. BRUNNER empfiehlt, zur Bereitung reinen Zinkoxyds ein Gemenge von 2 Thln. Zinksulfat und 1 Thl. calcinirter Soda zu glühen und die Masse mit Wasser auszulaugen. Nach SCHNABEL (16) wird der Blei, Silber, Kupfer u. a. enthaltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Ammoniakwasser digerirt, die so erhaltene ammoniakalische Zinklösung, nachdem das ebenfalls theilweise gelöste Kupfer durch Zink ausgefällt wurde, destillirt und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Oxyd übergeführt. Diese Ueberführung durch Abgabe von Kohlensäure und Wasser geschieht entweder durch Erhitzen des getrockneten Carbonates im Hessischen Tiegel oder in fein vertheiltem gesiebtem Zustande im Glaskolben.

Zur Darstellung von Zinkoxyd bei Vorlesungsversuchen schmilzt M. ROSENFELD 30 bis 40 Grm. Zink in einer Porcellanschale, fügt etwas Natrium hinzu und bläst, sobald sich das Zink entzündet, einen Luftstrom in das glimmende Metall, worauf dasselbe sehr lebhaft zu Oxyd verbrennt (17).

Eigenschaften. Das Zinkoxyd, auch Zinkweiss genannt, ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen eine gelbe Färbung annimmt, die es jedoch beim Erkalten wieder verliert. Diese Gelbfärbung, deren Ursachen u. a. von E. J. HOUSTON (18) untersucht wurden, beruht nach MOHR und DIESEL (19) auf

---

26) LIERSCH, Wien. Akad. Ber. 55, 2. Abth., pag. 97; Journ. f. pr. Chem. 100, pag. 507. 27) Chem. News 42, pag. 30. 28) H. N. MORSE u. W. M. BURTON, Am. Chem. Journ. 10, pag. 311; MARIGNAC, Jahresb. 1883, pag. 41. 29) H. SAINT CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 43, pag. 477. 30) CL. WINKLER, Ber. d. D. chem. Ges. 1890, pag. 128. 31) R. WEBER, POGG. Ann. 115, pag. 619. 32) LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH, Petersburg. Acad. Bull. 4, pag. 81; Chem. Centralbl. 1861, pag. 613. 33) L. BELL, Chem. News 23, pag. 258 u. 267. 34) J. B. SENDERENS, Compt. rend. 104, pag. 58. 35) DAUBRÉE, Compt. rend. 39, pag. 153; EBELMAN, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 34; C. LIST, Ber. d. D. chem. Ges. 1878, pag. 1512; J. RISLER, Bull. soc. chim. (2) 30, pag. 110; STELZNER u. H. O. SCHULZE, Zeitschr. geolog. Ges. 32, pag. 664; DINGL. polyt. Journ. 242, pag. 53; N. Jahresb. f. Mineral. 1881, 1, pag. 120; ALEX GORGEU, Compt. rend. 104, pag. 580. 36) Sill. Am. Journ. (2) 14, pag. 62; Journ. f. pr. Chem. 58, pag. 334. 37) Chem. News 46, pag. 224. 38) M. FREYTAG, Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. 19, pag. 427. 39) D. R. P. 30000 u. 39440. 40) Compt. rend. 34, pag. 29. 41) Ann. Chem. 94, pag. 358; Journ. f. pr. Chem. 66, pag. 126. 42) Compt. rend. 101, pag. 375. 43) CORNU, Bull. soc. chim. 5, pag. 64; NIKLÈS, Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 31. 44) Ebendas. (3) 21, pag. 415. 45) Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 1. 46) Rec. trav. chim. 12, pag. 315. 47) A. M. COMEY u. C. LOVING JACKSON, Ber. d. D. chem. Ges. 1888, pag. 1589. 48) THENARD, Ann. chim. phys. 1818, pag. 55; R. HAASS, ebendas. 1884, pag. 2249. 49) Am. Chem. Journ. 7, pag. 186; Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 1456. 50) Chem. News 2, pag. 181. 51) Ber. d. D. chem. Ges. 1894, pag. 647.

dem Vorhandensein eines anderen Aggregatzustandes des Oxyds. Es ist gewöhnlich amorph, kann jedoch auch in hexagonalen Krystallen erhalten werden. Das specifische Gewicht des krystallisirten Oxyds beträgt 5·6 bis 5·78, das des amorphen 5·42 bis 5·52 (20); zu 5·172 giebt es J. W. MALLET an (7). Die Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Zink mit Sauerstoff bestimmte A. DITTE (31) für ein Aequivalent zu 44258 cal., während FAVRE dieselbe zu 42451 cal. fand. Dieser Unterschied soll auf der verschiedenen Lösungswärme des Oxyds beruhen, die von der Temperatur, auf welche dasselbe vorher erhitzt wurde, abhängt. Die Lösungswärmen in verdünnter Schwefelsäure sind hierbei folgende (22):

ZnO erhitzt bis	für 1 Grm.	für 1 Aequivalent
350°	244·2 cal.	10012 cal.
Dunkelrothgluth	272 cal.	11155 cal.
Hellrothgluth	299·7 cal.	12288 cal.

Dieser Anschauung widerspricht MARIGNAC (23), welcher gleichmässig für Zinkoxyd überhaupt 275 cal. als Auflösungswärme von 1 Grm. in verdünnter Schwefelsäure fand. J. THOMSON bestimmte die Neutralisationswärme gegen Schwefelsäure zu 23410 cal., gegen Salzsäure zu 19880 cal., gegen Essigsäure zu 18030 cal. (24).

In Wasser ist Zinkoxyd je nach Art der Bereitung ganz unlöslich oder im Verhältniss 1:1000000 löslich. Letztere Lösung wirkt noch auf empfindliches Lackmuspapier (25). In Chlornatrium löst es sich allmählich in der Kälte, rasch in der Hitze. Die Lösung reagirt alkalisch (26). A. B. PRESCOTT (27) untersuchte die Löslichkeit in Alkalien und Ammoniak und fand dieselbe besonders in ersterem Falle in hohem Grade von Concentration und Temperatur abhängig. Für die Löslichkeit in Alkalien ist stets ein Ueberschusss von diesen nöthig.

Das Zinkoxyd ist ein äusserst beständiger Körper, und wird selbst bei hohen Temperaturen nicht dissociirt (28). Eine Reduction durch Kohlenstoff oder Wasserstoff findet auch bei starker Erhitzung nur sehr schwierig statt (29). Mit Magnesium im Glasrohr erhitzt wird es unter Flammen- und Explosionserscheinung reducirt (30). Im Chlorstrom verwandelt es sich bei hoher Temperatur in Chlorzink, welches überdestillirt (31). Durch den elektrischen Strom kann eine Zersetzung des Zinkoxyds erreicht werden, doch ist die Wirkung von 20 Bunsenelementen nur eine äusserst schwache, 60 Elemente wirken energischer, während erst durch 370 Bunsenelemente das ganz trockne, stark erwärmte Oxyd unter Entflammung des reducirten Metalls zerlegt wird (32). Durch Kohlenoxydgas wird es nicht verändert (33). Erhitzt man in Wasser suspendirtes Zinkoxyd mit Schwefel (34) oder in Ammoniak gelöstes mit Phosphor in zugeschmolzenen Röhren, so wird es nicht angegriffen; es verbindet sich meist bei hohen Temperaturen mit den Oxyden vieler andrer Metalle (35). Viele solcher Verbindungen kommen als Mineralien in der Natur vor. Von letzteren sind die wichtigsten:

Der Zinkspinell-Automolit oder Gahnit von der Zusammensetzung $ZnOAl_2O_3$. Regulär O, auch O ∞ O, bald einfach, bald als Zwillingscrystall. Spaltbarkeit octaëdrisch vollkommen. Das Mineral ist spröde. Härte = 8, specifisches Gewicht 4·33 bis 4·35, Farbe schwärzlich-grün, gepulvert grau. Fettartiger Glanz. Ein Theil des Zinkoxyds ist meist durch Eisenoxydul und Magnesia, eine geringe Menge Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt. Derartige Varietäten sind der Kreittonit von Bodenmais in Bayern und der Dyslyit von Sterling in New-Jersey.

Der Automolit findet sich besonders im Talkschiefer von Fahlun, bei Querbach in Schlesien. Vergl. auch (35) STELZNER und H. SCHULZE und EBELMEN.

Der Franklinit, von der Zusammensetzung $(ZnFeMn)(Fe_2Mn_2)O_4$. Regulär O und O ∞ O, Härte 6 bis 6·5; spec. Gew. 5 bis 5·1, eisenschwarz, Strich braun, von unvollkommenen Metallglanz, bisweilen schwach magnetisch, wohl in Folge eingesprengten Magneteisenerzes, kommt mit Rothzinkerz und Kalkspat zusammen zu Franklin und Stirling in New-Jersey vor.

Zu Bottino in Toscana fand C. BECHI auf Zinkblende im Verwitterungsgestein neben Franklinit den Zinkocker. Zusammensetzung: 31·72 § ZnO, 47·45 § Fe_2O_3, 20·82 § H_2O (36). Vergl. auch (35) DAUBRÉE, E. LIST, ALEX GORGEU.

Zinkoxyd wirkt nach PHILLIPS (37) nicht giftig auf pflanzliche Gewebe. Es ist in geringen Mengen meist in Blättern und Stengeln abgelagert (38), wenn der Boden zinkhaltig ist.

Unter dem Namen Zinkweiss findet es als sehr beständige Anstrichfarbe Verwendung; auch zum Härten von Harzen auf trocknem Wege soll es geeignet sein (39).

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, $Zn(OH)_2$, wird erhalten, wenn man eine Lösung des Zinkoxyds in Säuren mit Ammoniak oder einem Alkali, wie Kalilauge neutralisirt oder eine wässrige Zinksalzlösung mit einer zur Fällung nicht ganz ausreichenden Menge von Kalilauge resp. Natronlauge versetzt. Es bildet dann einen weissen, lockeren, amorphen Niederschlag. BECQUEREL gewann es auch auf elektrochemischem Wege, angeblich iu kleinen, regulären Octaëdern (40). Aus seiner gesättigten Lösung in Natronlauge scheidet es sich nach BÖDEKER beim Stehen in verschlossenen Gefässen allmählich in scheinbar regulären, diamantglänzenden Octaëdern aus (41).

J. VILLE beobachtete, dass beim Behandeln von neutralem Zinkcarbonat mit Kalihydrat Zinkhydroxyd in rhombischen Prismen, bei Anwendung von basischem Zinkcarbonat jedoch in modificirten Prismen, die das Aussehen von Octaëdern hatten, erhalten wurde. Auch die Menge der angewandten Kalilösung ist von Einfluss auf die Krystallform (42). In rhombischen Prismen scheidet es sich aus einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung, in die eine mit Messingdraht umwickelte Zinkplatte taucht, aus (43).

FILHOL (44) bestimmte das specifische Gewicht zu 3·053, NIKLÈS (43) zu 2·677. Die Bildungswärme für Zn, O und H_2O fand J. THOMSON zu 82680 cal. (45). Ueber die Affinitätsgrösse berichtet J. MIYERS (46). Das Zinkoxydhydrat ist in Wasser ganz unlöslich. Von Ammoniak, Kali und Natronlauge wird es reichlich gelöst, indem es mit den Hydraten der Alkalien lösliche Doppeloxyde giebt: $Zn(OK)_2$ und $Zn(ONa)_2$. Solche Lösungen bilden sich auch unter Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung starker Alkalilaugen auf metallisches Zink. Bei starker Verdünnung mit Wasser oder langem Stehen an der Luft scheidet sich jedoch das Oxydhydrat wieder amorph oder krystallinisch aus. Schüttelt man eine Lösung von Zinkoxyd in starker Natronlauge mit Alkohol, so bildet sich eine leichtere alkoholische und schwerere wässrige Schicht. Letztere erstarrt zu einer weissen, unter 100° schmelzenden Krystallmasse, während aus der alkoholischen Lösung weisse, glänzende, bei 300° noch nicht schmelzende, alkoholfreie Nadeln von der Zusammensetzung $(NaOHZnO)_2 + 7H_2O$ anschiessen (47). Kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Alkali erzeugen in einer Zinksalzlösung weisse Niederschläge von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zink, welche in überschüssigem Ammoniakcarbonat leicht löslich sind: Lässt man wässrige

Wasserstoffsuperoxydlösung auf frisch gefälltes Zinkoxydhydrat einwirken oder fällt man eine mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte reine Zinksalzlösung mit Ammoniak, so erhält man Gemische von Peroxyd mit Hydroxyd von der Zusammensetzung Zn_5O_8 bis Zn_3O_5, niemals aber ein Peroxyd allein (48).

A. ROSENSTIEHL empfiehlt die Anwendung von Zinkoxydhydrat bei der Fabrikation von Aetzbaryt, zur Zersetzung des aus dem Schwerspat erhaltenen Schwefelbariums. Das entstehende Zinksulfid kann wieder in Zinkoxydhydrat verwandelt und von neuem in den Prozess eingeführt werden.

Das Zinkoxyd ist ein officinelles Mittel.

Zink und Wasserstoff. Die Existenz eines Zinkwasserstoffs wird von den meisten bestritten. VAUQUELIN will ihn beim Glühen von 4 Thln. gerösteter Blende mit 1 Thl. Kohlenpulver als farbloses Gas von üblem Geruch erhalten haben. An der Luft entzündet, verbrennt dieses Gas mit bläulich- und gelblichweisser Flamme unter Ausstossen von weissen Zinkoxyddämpfen.

A. R. LEEDS nimmt an (49), dass der aus Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Wasserstoff stets Spuren von Zinkwasserstoff enthält, welche die Flamme stark blau färben. C. A. CAMERON stellt die Existenz eines Zinkwasserstoffs in Abrede (50). Dass wenigstens eine feste Zinkwasserstoffverbindung nicht existirt, bestätigen die neuesten Untersuchungen von MYLIUS uud FROMM (51).

Zink und die Halogene.*)

Fluorzink, $ZnFl_2$. Das Fluorzink erhält man durch Digestion des Zinkoxyds mit wässriger Flusssäure. Es bildet kleine, rhombische Krystalle der Zusammensetzung $ZnFl_2 + 4H_2O$, die in Wasser wenig löslich sind (1). Beim Entwässern des Hydrates hinterbleibt $ZnFl_2$ als amorphes Pulver. Das spec. Gew. des wasserhaltigen Fluorids beträgt bei 12° 2·535, das des wasserfreien 4·612 (2). Nach C. POULENC (5) kann wasserfreies $ZnFl_2$ in nadelförmigen Krystallen erhalten werden, wenn man Flusssäure entweder auf Zink oberhalb Rothgluth oder auf Chlorzink bei 800 bis 900° oder auf Zinkoxyd resp. Fluorzinkhydrat oberhalb Rothgluth einwirken lässt. Das in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht lösliche Fluorzink zeigt nach POULENC bei 15° das spec. Gew. 4·84.

*) 1) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 301. 3) F. W. CLARKE, SILL. Am. Journ. (3) 13, pag. 291. 3) POGG. Ann. 1, pag. 26. 4) R. WAGNER, Ber. d. D. chem. Ges. 1886, pag. 897. 5) Compt. rend. 116, pag. 581. 6) Journ. pharm. (3) 35, pag. 417; Ann. 112, pag. 128. 7) Compt. rend. 48, pag. 1153. 8) Chem. Ztg. 1881, pag. 437. 9) Mag. Pharm. 36, pag. 45. 10) WAGNER, Handb. d. chem. Technologie 1889. Aufl. 13, pag. 558. 11) Compt. rend. 102, pag. 1111. 12) Die Beziehungen zwischen Dichte u. Zusammensetzung bei festen u. liquiden Stoffen. 1860. Leipzig. 13) Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1197. 14) Chem. Soc. Journ. 33, pag. 281; DINGL. polyt. Journ. 230, pag. 449. 15) Ber. d. D. chem. Ges. 1892, pag. 628. 16) Ann. Phys. (2) 7, pag. 435. 17) Ibid. (2) 11. pag. 37. 18) Compt. rend. 90, pag. 917. 19) Compt. rend. 64, pag. 121. 20) POGG. Ann. 134, pag. 146; Ber. d. D. chem. Ges. 1868, pag. 62. 21) Berl. Acad. Ber. 1878, pag. 868. 22) POGG. Ann. 105, pag. 360. 23) Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 407. 24) Chem. News 22, pag. 281; 25, pag. 151. 25) Mont. scientif. (3) 12, pag. 423. 26) Berl. Acad. Ber. 1882, pag. 22 u. 825. 27) Compt. rend. 86 pag. 728. 28) Ann. Phys. Beibl. 6, pag. 886. 29) Ann. Chem. 94, pag. 332. 30) SCHINDLER, Magaz. d. Pharm. 36, pag. 45. 31) G. ANDRÉ, Compt. rend. 94, pag. 1524. 32) KANE, Ann. chim. phys. 72, pag. 296. 33) Ann. chim. phys. (6) 3, pag. 126. 34) G. ANDRÉ, Compt. rend. 106, pag. 854. 35) Compt. rend. 46, pag. 454; Chem. Centralbl. 1858, pag. 336; DINGL. polyt. Journ. 148, pag. 122. 36) TOLLENS, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 594. 36 a) Jahres-

Mit Fluorkalium und Fluoraluminium bildet es nach BERZELIUS (3) die krystallinischen Doppelsalze, $ZnFl_2 2KFl$ und $ZnFl_2 Al_2 Fl_6$. Die Doppelsalze, $ZnFl_2 + KFl$ und $ZnFl_2 + NaFl$. entstehen durch Mischung der entsprechenden Lösungen. Wird frisch gefälltes Zinkoxydhydrat in eine Lösung von Ammoniumfluorid in stark concentrirtem Ammoniak bis zur Sättigung eingetragen, so krystallisiren aus derselben wasserhelle, eigenthümlich gestreifte Krystalle der Zusammensetzung $ZnFl_2 + 2NH_4Fl + 2H_2O$ (4).

Chlorzink, Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Wasserfreies Chlorzink bildet sich unter Feuererscheinung beim Erhitzen von metallischem Zink im trocknen Chlorgasstrome. Ferner erhält man es durch Erhitzen von 2 Thln. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. Zinkfeile, sowie durch Destillation des eingetrockneten, wasserhaltigen Chlorzinks. PERSOZ stellt es dar, indem er Zinkvitriol mit Chlorcalcium zu gleichen Aequivalenten in einer Retorte erhitzt, wobei es in einer Ausbeute von etwa 80 ₰ übergeht (6). KESSLER (7) und MALLET (8) wenden statt Chlorcalcium Chlornatrium an, was nach PERSOZ und anderen jedoch nicht empfehlenswerth ist. Auch bei Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Zinkoxyd und 2 Thln. Salmiak geht wasserfreies Chlorzink in die Vorlage über.

Verdampft man eine Lösung von Zink, Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in Salzsäure zur Trockne, so tritt, schon wenn die Lösung Syrupsconsistenz erreicht, wegen der zur Entfernung der letzten Mengen Wasser nöthigen hohen Temperatur, Zersetzung unter Bildung von basischem Chlorzink ein. Diese Zersetzung kann durch einen dauernden Gehalt der zu verdampfenden Lösung an Salzsäure verhindert werden. Beim Erkalten des noch etwas starke Salzsäure enthaltenden Syrups scheiden sich nach SCHINDLER (9) octaëdrische Krystalle der Zusammensetzung $ZnCl_2 + H_2O$ aus, die beim Erhitzen jedoch unter Abgabe von Wasser und etwas Salzsäure allmählich in Oxychlorid übergehen. Nach R. ENGEL (11) haben diese Krystalle die Zusammensetzung $(ZnCl_2)_2 + 3H_2O$. Ein Trihydrat, $ZnCl_2 + 3H_2O$, erhielt derselbe in grossen, bei 7° schmelzenden Krystallen durch Abkühlen einer 70·5 proc. Chlorzinklösung auf 0° während 24 Stunden. Wasser von 0° löst ca. 12·5 Thle. des Trihydrates. Rohe Lösungen von Chlorzink, wie sie für viele technische Zwecke Verwendung finden,

---

ber. 1858, pag. 650. 37) DINGL. polyt. Journ. 150, pag. 78; Chem. Centrbl. 1858, pag. 761; ourn. f. pr. Chem. 77, pag. 251; Arch. d. Pharm. 96, pag. 283. 38) Compt. rend. 102, pag. 1068. 39) Chem. News 18, pag. 13. 40) Ann. min. (5) 12, pag. 1. 41) HERM. THOMS, Ber. d. D. chem. Ges. 1887, pag. 743. 42) PRIWOZNIK, POGG. Ann. 142, pag. 467; DAVIS, Chem. News 25, pag. 265. 43) KANE, Ann. chim. phys. 72, pag. 296. 44) Compt. rend. 86, pag. 968. 45) Vergl. noch RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. 60, pag. 473. 46) HAUTZ, Ann. 66, pag. 280. 47) RAMMELSBERG, krystallogr. Chem., pag. 205, Berlin 1855. 48) A. SCHIFF, Ann. 112, pag. 88. 49) H. L. WELLS u. G. F. CAMPBELL, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, pag. 273. 49a) R. GODEFFROY, Ber. d. D. chem. Ges. 1875, pag. 9, 50) J. WARNER, Chem. News 27, pag. 271. 50a) Ber. d. D. chem. Ges. 1876, pag. 1142. 51) BERTHELOT, Journ. Pharm. 14, pag. 610. 52) KREMERS, POGG. Ann. 103, pag. 57; 104, pag. 133; 108, pag. 115. 53) BOEDEKER, die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der liquiden Stoffe, Leipzig 1860. 54) Chem. Soc. Journ. 33, pag. 281. 55) Ber. d. D. chem. Ges. 1892, pag. 633. 56) Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 185; 16, pag. 442. 57) Compt. rend. 96, pag. 703. 58) Ann. chim. phys. (6) 3, pag. 126. 59) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 240. 60) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 43, pag. 665. 61) POGG. Ann. 111, pag. 61. 62) GRAHAM-OTTO, Anorg. Chem. 1884, Bd. 3, pag. 782. 63) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 152; 90, pag. 19. 64) Ders. POGG. Ann. 48, pag. 152.

erhält man als Nebenprodukt in Soda- und Schwefelsäurefabriken, wenn man die überflüssige Salzsäure noch warm auf gemahlene Zinkblende einwirken lässt. Der hierbei entweichende Schwefelwasserstoff wird sogleich zu Wasser und schwefliger Säure verbrannt, welche zur Schwefelsäurefabrikation benutzt wird. Durch Ausziehen der Röstrückstände blendehaltiger Pyrite mit Wasser und Zersetzen der Zinkvitriollösung mittelst Chlornatriums wird neuerdings auch Chlorzink dargestellt (10).

Das wasserfreie Chlorzink erstarrt in den Vorlagen zu einer weissen, durchscheinenden Masse, welche früher den Namen »Zinkbutter« führte. BÖDEKER (12) bestimmte das spec. Gew. zu 2·753. Die Dampfdichte des Chlorzinks fanden V. MEYER und C. MEYER (13) zu 4·57, der Molekularformel $ZnCl_2$ nahezu entsprechend. Den Siedepunkt ermittelten CARNELLY und WILLAMS (14) auf indirektem Wege durch Beobachtung, welche Salze von bekanntem Schmelzpunkt im Chlorzinkdampf schmelzen, zu 708 bis 719°. Direkt mittelst eines Luftthermometers beobachteten FRANZ FREYER nnd VICTOR MEYER den Siedepunkt bei 730° (15).

Das Wärmeleitungsvermögen von Chlorzinklösungen untersuchte W. BEETZ (16), ihr elektrisches Leitungsvermögen J. H. LONG (17), während E. BOUTY (18) die elektromotorische Kraft für 1° C. Temperaturdifferenz bei Chlorzinklösung von 1·05 bis 1·5 spec. Gew. feststellte. Ueber das Lichtbrechungsvermögen machen C. FOUQUÉ (19) und A. WÜLLNER (20) Angaben. Ueber Verminderung der Wasserdampfspannung über Chlorzinklösungen von verschiedenem Salzgehalt berichtet MOSER (21), über Aenderungen des Volumens bei verschiedenen Salzlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur KRAUERS (22). Chlorzink ist bei Rothgluthitze flüchtig und kann dann destillirt und sublimirt werden. Beim Glühen im Sauerstoffstrom verwandelt es sich unter Chlorgasentwicklung nach H. SCHULZE (23) in Oxyd.

Es ist so hygroskopisch, dass es an der Luft zerfliesst. In 100 Thln. kaltem Wasser lösen sich 300 Thle. des Salzes. Von Alkohol wird es im Verhältniss 1 : 1 leicht aufgenommen. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich dann Krystalle aus, welche aus gleichen Molekülen Chlorzink und Alkohol bestehen. Auf organische Körper wirkt das Salz Wasser entziehend und deshalb stark ätzend. CALVERT (24) untersuchte seine physiologischen Eigenschaften, ebenso KOCH (25), welcher es als Desinficiens gegen Bacillen und Sporen fast unwirksam fand. Dennoch findet es in England unter dem Namen »Sir WILLIAM BURNETTS Fluid« und »DREW's Desinfectant« als Desinfectionsmittel Anwendung. HELMHOLTZ (26) benützte es für seine Chlorzink-Calomel-Elemente, GAIFFE in 20 proc. Lösung als erregende Flüssigkeit in seinem Braunsteinelement (27), ebenso G. SCRIVANON in 80 proc. Lösung bei seinem Element (28). Wegen der wasserentziehenden Eigenschaften wirken Chlorzinklösungen aut organische Körper oft wie Schwefelsäure als Beize, und dienen daher zur Zerstörung der Holzfaser, beim Verseifen von Fetten, bei Bereitung von Pergamentpapicr etc. Mit gutem Erfolge wendet man Chlorzinklösung zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen an, um das Faulen des Holzes zu verhindern. In die erst luftleer gepumpten Poren des Holzes wird hierbei die Lösung unter starkem Druck hineingepresst. In Verbindung mit Salmiak bildet es das sogen. Löthsalz. In der Chemie wird es häufig zur Contactwirkung für die Umlagerung organischer Verbindungen benutzt. Nach RADLKOFER (29) ist eine Jod und Jodkalium enthaltende Chlorzinklösung bei der mikroskopischen Untersuchung von Pflanzen-

objekten sehr werthvoll, da sie die Zellmembran blau oder violett färbt, ohne sie in ihrer Form zu verändern.

Zinkoxychlorid. Das Chlorid und Oxyd des Zinks verbinden sich in mannigfachen Verhältnissen zu basischen Verbindungen, den Zinkoxychloriden, welche in Wasser schwer löslich sind.

Dampft man eine Chlorzinklösung zur Trockne ein und zieht den Rückstand zur Lösung des unzersetzt gebliebenen Chlorzinks (s. ob.) mit Wasser aus, so hinterbleibt Zinkoxychlorid als feines, weisses Pulver von der Zusammensetzung $9ZnO\,ZnCl_2 + 8H_2O$. Man erhielt ferner Oxychloride von verschiedener Zusammensetzung auf folgenden Wegen:

1. Durch Kochen von Zinkchloridlösungen mit Zinkoxyd.
2. Durch Anrühren von Zinkoxyd mit Chlorzinklösung zu einem Brei.
3. Durch Behandeln von Chlorzinklösung mit Ammoniak.
4. Durch Behandeln von Chlorzinkammoniak mit Wasser.

Es wurden so folgende Oxychloride erhalten:

$ZnCl_2 3ZnO + 2H_2O$ (30), $ZnCl_2 6ZnO + 10H_2O$ (32),
$ZnCl_2 3ZnO + 4H_2O$ (30), $ZnCl_2 8ZnO + 10H_2O$
$ZnCl_2 3ZnO + 5H_2O$ $ZnCl_2 9ZnO + 3H_2O$
$ZnCl_2 4ZnO + 11H_2O$ (31), $2ZnCl_2 5ZnO + 26H_2O$ (31),
$ZnCl_2 5ZnO + 8H_2O$

Ueber die Bildungswärmen einer Anzahl dieser Verbindungen giebt G. André Aufschluss (33).

Einige Oxychloride verlieren beim Erhitzen einen Theil ihres Wassergehaltes und gehen in solche mit niederem Wassergehalt über, andere wieder geben beim Behandeln mit Wasser Chlorzink ab. Alle stellen amorphe Pulver dar. Manche von ihnen vermögen sich noch mit den Oxyden anderer Metalle zu verbinden. So wurden $2ZnCl_2 3ZnO\,PbO$ in feinen, glänzenden Nadeln und $(ZnCl_2\,ZnO\,2CuO)(ZnCl_2\,3CuO) + 6H_2O$ als glänzendes, grünes Pulver erhalten (34). Das basische Chlorzink ist von Sorel (35) als Anstrichfarbe empfohlen worden. Derselbe machte auch auf dessen Verwendbarkeit als plastische Masse, als Kitt (36), insbesondere als Zahnkitt aufmerksam (36a), zu welch' letzterer Benutzung Feichtinger (37) Anleitung giebt. Die Verwendung zu künstlichen Gebissen stösst wegen des unangenehmen metallischen Geschmackes der Verbindungen auf Schwierigkeiten (37).

Nach R. Engel giebt die Salzsäure mit Chlorzink gut definirte Verbindungen. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Chlorzinklösung unter zeitweiligem Zusatz von Zink, bis die Lösung die Dichte 2 bei 25° zeigt, und Abkühlen derselben auf 0° scheiden sich zerfliessliche Rhomboëder, $2ZnCl_2 + 2H_2O + HCl$ aus; bei weiterem Einleiten von Salzsäuregas in die Mutterlauge krystallisiren Nadeln der Verbindung $ZnCl_2 + 2H_2O + HCl$ aus, die an trockner Luft in erstere Verbindung übergehen (38).

Chlorzink-Ammoniak, $ZnCl_2 5NH_3 + H_2O$. Diese Verbindung entsteht nach Divers (39), wenn man festes Chlorzink unter starker Abkühlung in concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst und dann noch Ammoniakgas einleitet, bis sich ein krystallinisches Pulver abscheidet. Löst man dieses unter gelindem Erwärmen in verschlossenem Gefässe, so scheidet sich $ZnCl_2 5NH_3 + H_2O$ beim Erkalten in regulären Octaëdern ab. Dieselben verlieren an der Luft rasch Ammoniak und zerfliessen allmählich. In Wasser und Chlorzinklösung sind sie leicht löslich.

$ZnCl_2 4NH_3 + H_2O$ scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, wenn man in eine heisse, concentrirte Chlorzinklösung Ammoniak einleitet, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder löst, und dann erkalten lässt. Beim Erhitzen giebt die Verbindung $2NH_3$ und H_2O ab.

$ZnCl_2 2NH_3$ entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf 150°. Nach MARIGNAC (40) wird $ZnCl_2 2NH_3$ auch oft anstatt $ZnCl_2 4NH_3 + H_2O$ bei obiger Darstellungsweise letzterer Verbindung erhalten. Ein Salz gleicher Zusammensetzung gewinnt man beim Abdampfen einer Auflösung von frisch gefälltem Zinkhydroxyd oder von Zinkoxyd, das durch Glühen von frisch gefälltem Zinksubcarbonat erhalten wurde, in Salmiaklösung (41). Dieselbe Verbindung bildet sich auch in LECLANCHÉ's Braunsteinelementen (42). $ZnCl_2 2NH_3$ krystallisirt in glasglänzenden, farblosen, rhombischen Säulen mit häufiger Zwillingsbildung. Dieselben sind äusserst luftbeständig, in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in ammoniakalischem Wasser und Salmiak. Mit heissem Wasser zersetzen sie sich unter Entweichen von Ammoniak und Abscheidung von Zinkoxychlorid.

Aus den Mutterlaugen der Verbindung $ZnCl_2 4NH_3 + H_2O$ krystallisirt nach KANE eine Verbindung $2(ZnCl_2 2NH_3) + H_2O$ in glasglänzenden, quadratischen Säulen.

$ZnCl_2 NH_3$. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen aller vorhergehenden bis zum Schmelzen als eine gelbe, gummiähnliche Masse, die sich unverändert destilliren lässt (43). Dieses von BERZELIUS bereits erhaltene Chlorzinkammoniak bildet sich nach PERSOZ auch beim Erwärmen von wasserfreiem Chlorzink mit Ammoniak (45). Die Wärmeentbindung beträgt nach ISAMBERT (44) für 1 Aeq. Ammoniak

bei $\frac{1}{2}(ZnCl_2 2NH_3)$ 22080 cal.
bei $\frac{1}{4}(ZnCl_2 4NH_3)$ 16990 cal.
bei $\frac{1}{6}(ZnCl_2 6NH_3)$ 14980 cal.

Die Verbindungswärme des $ZnCl_2$ mit $6NH_3$ übersteigt die des Salmiaks, so dass frisch bereitetes, völlig trocknes Chlorzink beim Zusammenschmelzen mit frisch sublimirtem Salmiak aus diesem Salzsäure austreibt.

Verbindungen des Chlorzinks mit Metallchloriden.

Chlorzink-Chlorammonium oder Ammonium-Zinkchlorid.

Es existiren vier derartige Verbindungen.

$ZnCl_2 NH_4Cl + 2H_2O$. Wird aus einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Chlorzink in farblosen, zerfliesslichen Krystallen erhalten (46), die bei 135° ihren Wassergehalt verlieren.

$ZnCl_2 2NH_4Cl + H_2O$. Diese Verbindung krystallisirt aus einer Lösung von Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat in verdünnter Salmiaklösung. Ferner wird sie beim Verdunsten der concentrirten Lösungen von Chlorzink und Salmiak nach SCHINDLER in wasserhellen Säulen, nach HAUTZ in grossen, zerfliesslichen Blättern gewonnen.

$ZnCl_2 2NH_4Cl$ und $ZnCl_2 3NH_4Cl$. Beide Verbindungen erhielt RAMMELSBERG in rhombischen Krystallen bei allmählichem Concentriren einer Lösung, die aus gleichen Aequivalenten der Chloride bestand. Erstere bildet Blättchen, die zweite Prismen (47), $ZnCl_2 2NH_4Cl$ hat das spec. Gew. 1·879 (48). Die concentrirte Auflösung des Chlorzink-Chlorammonium besitzt die Eigenschaft, die Oberfläche der Metalle schon in gelinder Wärme oxydfrei zu beizen. Sie wird deshalb beim Zusammenlöthen von Metallen als Löthwasser benutzt.

$ZnCl_2 2KCl$, Chlorzink-Chlorkalium, Kalium-Zinkchlorid. Wird aus einer Lösung der Chloride in rhombischen Krystallen erhalten, welche das spec. Gew. 2·297 zeigen (47, 48, 40).

$ZnCl_2 2NaCl + 3H_2O$, Natrium-Zinkchlorid, krystallisirt aus Lösungen der entsprechenden Chloride in zerfliesslichen, hexagonalen Nädelchen (40).

$ZnCl_2 3CsCl$, krystallisirt in monoklinen Prismen (49).

$ZnCl_2 2CsCl$, Tafeln (49). Wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorzink in concentrirter Salzsäure mit einer Cäsiumchloridlösung in concentrirter Salzsäure versetzt. Ist in verdünnter Salzsäure und Wasser leicht löslich.

$ZnCl_2 2RbCl$, entsteht durch Eindampfen der gemischten Lösungen der Chloride (49a).

$ZnCl_2 BaCl_2 + 4H_2O$. Krystallisirt in kleinen, zerfliesslichen Nadeln aus einer mit Chlorbarium versetzten concentrirten Chlorzinklösung vom spec. Gew. 1·6. Die Nadeln zeigen ein spec. Gew. von 2·845 (50).

$ZnCl_2 MgCl_2 + 6H_2O$. Unter Anwendung von Chlormagnesium in ähnlicher Weise, wie die Bariumverbindung erhalten. Bildet sehr hygroskopische, rhombische Prismen (50).

$ZnCl_2 PtCl_2 + 6H_2O$, Zinkchloroplatinit (50a).

Bromzink, $ZnBr_2$. Bromzink ist an der Luft sehr leicht zerfliesslich und zerzetzlich. Es kann daher nur bei höherer Temperatur unter Luftabschluss erhalten werden. Verdampft man eine Lösung von Zink in wässriger Bromwasserstoffsäure, so hinterbleibt ein äusserst hygroskopischer Rückstand, aus dem durch Sublimiren bei Luftabschluss wasserfreies Bromzink in weissen Nadeln gewonnen werden kann. Dieselben zerfliessen rasch an der Luft und sind auch in Aether und Alkohol löslich (51). Ihr specifisches Gewicht fand BOEDEKER zu 3·643 (53). Das specifische Gewicht wässriger Bromzinklösungen beträgt bei 19·5° bei einem Procentgehalt

von	20·6	Thln.	$ZnBr_2$	1·1715
von	42·6	Thln.	„	1·3270
von	91·4	Thln.	„	1·6101
von	150·3	Thln.	„	1·8797
von	224·7	Thln.	„	2·1441
von	318·3	Thln.	„	2·3914 (52).

Den Siedepunkt des Bromzinks bestimmten CARNELLEY und WILLIAMS indirekt zu 695 bis 699° (54), FRANZ FREYER und VICTOR MEYER auf direktem Wege zu 650° (55). Nach BERTHELOT (56) entbindet ein trockner Sauerstoffstrom aus bis zur Verflüchtigung erhitztem Bromzink einen Theil des Broms. Durch Glühen von Zink im Bromdampfe kann auch Bromzink erhalten werden.

Zinkoxybromide. Diese basischen Verbindungen von Zinkoxyd mit Bromzink sind von ANDRÉ dargestellt und genauer untersucht worden (57).

$ZnBr_2 4ZnO + 13H_2O$, scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen beim Erkalten einer heissen Lösung von Zinkoxyd in concentrirter Bromzinklösung ab. Die Bildungswärme des Oxybromids wurde zu + 3400 Cal. bestimmt (58).

$ZnBr_2 4ZnO + 10H_2O$. Erhitzt man Bromzink mit Zinkoxyd und setzt Bromammonium bis zur Lösung hinzu, so scheidet sich diese Verbindung aus.

$ZnBr_2 6ZnO + 35H_2O$. Entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn diese mit Wasser lange ausgewaschen wird. Beide Verbindungen enthalten stets Spuren von Ammoniak. Die Bildungswärme dieses Oxybromids beträgt + 6200 cal. (58).

$ZnBr_2 5 ZnO + 6 H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Bromzink und Zinkoxyd auf 200° in kleinen, glänzenden Krystallen.

$ZnBr_2 4 ZnO + 19 H_2O$. Scheidet sich beim Fällen von Bromzinklösungen mit ungenügenden Mengen Ammoniak aus.

Bromzink-Ammoniak, $ZnBr_2 2 NH_3$. Scheidet sich beim Erkalten einer warmen Bromzinklösung in concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Octaëdern aus, die durch Wasser in Bromammonium und Zinkoxyd zerfallen (59).

Bromzink-Ammonium, $ZnBr_2 2 NH_4Br$. Spec. Gew. 2·625 (53).

Doppelbromide von Cäsium und Zink, $ZnBr_2 3 CsBr$. Monokline Prismen. $ZnBr_2 2 CsBr$. Tafeln (49).

Jodzink, ZnJ_2. Jodzink wird durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten. Beim Erhitzen sublimirt es in farblosen Nadeln, die sehr zerfliesslich sind und an der Luft unter Abgabe von Jod sich oxydiren und dunkel färben Ihr spec. Gew. beträgt 4·696 (53). Digerirt man Zink mit Jod und Wasser und verdampft über Schwefelsäure, so scheidet sich Jodzink in Octaëdern aus (60) In Alkohol ist es löslich. Wässrige Lösungen von Jodzink zeigen bis 195° bei einem Gehalt

von 21·5	Thln.	ZnJ_2	in	100 Thln.	Wasser	das	spec.	Gew.	1·1715
von 46·4	Thln.	„	„	100 Thln.	„	„	„	„	1·3486
von 85	Thln.	„	„	100 Thln.	„	„	„	„	1·5780
von 126·3	Thln.	„	„	100 Thln.	„	„	„	„	1·7815
von 232	Thln.	„	„	100 Thln.	„	„	„	„	2·1853 (52, 61).

Ein trockner Sauerstoffstrom entbindet aus bis zur Verflüchtigung erhitztem Jodzink alles Jod (56).

Jodzink-Ammoniak. Jodzink absorbirt 5 Mol. Ammoniak und geht hierbei in ein weisses, lockeres Pulver über, das sich unter Ausscheidung von Zink oxyd zersetzt (62).

$ZnJ_2 4 NH_3$. Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Jodzink in Ammoniakflüssigkeit in glänzenden, rhombischen Prismen ($\infty \breve{P} \infty \cdot \infty \bar{P}\ \infty \breve{P} \infty$) aus (63). Aus der Lösung der entsprechenden Jodide scheiden sich beim Verdunsten in trockner Atmosphäre leicht zerfliessliche Doppelsalze folgender Zusammensetzung aus:

$ZnJ_2 2 NH_4J$.
$ZnJ_2 KJ$
$ZnJ_2 2 NaJ + 3 H_2O$
$2 ZnJ_2 BaJ_2$ (64)
$ZnJ_2 3 CsJ$, monokline Prismen (49).
$ZnJ_2 2 CsJ$, Tafeln (49).

Sauerstoffsalze des Zinks*).

Unterchlorigsaures Zink, $Zn(OCl)_2$. Dasselbe entsteht beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, welches Zinkoxyd suspendirt enthält, oder beim Versetzen von Chlorkalk mit Zinkvitriol oder Chlorzink. Die Unterchlorigsäure enthaltende Lösung ist die VARRENTRAPP'sche Bleichflüssigkeit. Das unterchlorigsaure Zink wird als Mordant in der Krappfärberei, zum Bleichen von Geweben, Garn, Papier etc., zum Entfuseln von Spiritus benutzt (1).

*) 1) DINGL. polyt. Journ. 152, pag. 61; 158, pag. 378, Jahresber. 1885, pag. 258; 1887, pag. 552. 2) WÄCHTER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 321. 3) Ann. chim. phys. 46, pag. 302. 4) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 90. 5) E. P. BISHOP u. F. W. CLARKE,

Chlorsaures Zink, $Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$. Dieses Salz scheidet sich beim Verdunsten einer Auflösung von Zinkoxyd in wässriger Chlorsäure über concentrirter Schwefelsäure aus (2). Auch durch Umsetzung von chlorsaurem Barium mit Zinkvitriol oder von Kieselfluorzink mit Zinkvitriol oder von Kieselfluorzink mit Kaliumchlorat kann es erhalten werden. Es bildet bei 60° schmelzende, äusserst zerfliessliche Octaëder, die auch in Alkohol löslich sind und sich bei hoher Temperatur unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzen.

Ueberchlorsaures Zink, $Zn(ClO_4)_2$. Wird nach SERULLAS (3) erhalten, indem man in Wasser, in welchem frisch gefälltes, kohlensaures Zink suspendirt ist, Fluorsilicium einleitet und die Lösung des so entstandenen Kieselfluorzinks mit überchlorsaurem Kali vermischt. Es ist ein sehr hygroskopisches, auch in Alkohol lösliches Salz.

Bromsaures Zink, $Zn(BrO_3)_2 + 6H_2O$. Das Salz wird durch Auflösen von Zinkoxyd in wässriger Bromsäure oder durch Wechselzersetzung von bromsaurem Barium mit Zinkvitriol gewonnen. Es krystallisirt wie das Chlorat in Octaëdern, die in Wasser eine Löslichkeit von 1 : 1 besitzen und sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von Zinkoxyd zersetzen.

$Zn(BrO_3)_2 2NH_3 + 3H_2O$. Bromsaures Zink-Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Zinkbromat in Ammoniak in prismatischen Krystallen aus, die äusserst hygroskopisch sind und sich bereits an feuchter Luft unter Brom-Abgabe allmählich zersetzen, während diese Zersetzung in der Hitze unter heftigem Zischen erfolgt (4).

Jodsaures Zink, $Zn(JO_3)_2 + 2H_2O$ (5). Dasselbe hinterbleibt als unlösliches, krystallinisches Pulver, wenn man eine Auflösung von 1 Mol. Zinkvitriol und 2 Mol. Natriumjodat zur Trockne eindampft und den Rückstand mit kaltem Wasser auszieht. Es löst sich erst in 114 Thln. kalten und 76 Thln. heissen Wassers.

$3Zn(JO_3)_2 8NH_3$, jodsaures Zink-Ammoniak. Entsteht beim Verdunsten einer Auflösung von Zinkjodat in Ammoniak oder beim Fällen derselben mit Alkohol. Durch feuchte Luft wird es unter Ammoniakabgabe zersetzt (6).

Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1398. 6) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 563. 7) RAMMELSBERG, Ber. d. D. chem. Ges. 1868, pag. 73; POGG. Ann. 134, pag. 134, 368, 499, 513. 8) Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 257. 9) ORDWAY, SILL. Am. Journ. (2) 27, pag. 14. 10) A. C. OUDEMANNS jr., Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, pag. 419. 11) Journ. f. pr. Chem. (2) 5, pag. 274. 12) SILL. Am. Journ. (3) 14, pag. 281. 13) POGG. Ann. 145, pag. 599. 14) Compt. rend. 90, pag. 917. 15) Ann. Phys. (5) 18, pag. 259. 16) Journ. f. pr. Chem. (2) 17, pag. 165. 17) N. Jahresber. Pharm. 11, pag. 137. 18) Ann. chim phys. (3) 16, pag. 247. 19) SCHINDLER, N. Jahresber. Pharm. 11, pag. 137. 20) Compt. rend. 89, pag. 576 u. 641. 21) Am. Chem. Journ. 9, pag. 304. 22) Monatsh. f. Chem. 5, 432. 23) Am. Chem. Journ. 9, pag. 304. 24) Journ. pharm. (3) 12, pag. 61. 25) Ann. chim. phys. 19, pag. 137. 26) Mitthl. a. d. chem. Laborat. v. HILGER, pag. 11. 26a) Compt. rend. 114, pag. 1357. 26b) Bull. soc. chim. (3) 7, pag. 553. 27) G. ANDRÉ, Compt. rend. 100, pag. 639. 28) Ann. 191, pag. 331. 29) J. LANG, Journ. f. pr. Chem. 86, pag. 295; POGG. Ann. 118, pag. 282. 30) W. HAMPE, Ann. 125, pag. 334. 31) Jahresber. 1879, pag. 308. 32) Gazz. chim. ital. 1871, pag. 211. 33) Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques; Genève 1855, pag. 48. 34) Ann. Phys. (2) 26, pag. 406. 35) Ibid. 31, pag. 204. 35a) KÜHN, Jahresber. f. Chem. u. Pharm. 1830, 3, pag. 181. 36) A. ETARD, Compt. rend. 86, pag. 1399. 37) A. DE SCHULTEN, Compt. rend. 107, pag. 405. 38) Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 415. 39) Ann. chim. 107, pag. 64. 40) Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 274 u. 290. 41) Journ. pharm. (3) 40, pag. 161. 42) THORPE u. WATTS, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 102.

Ueberjodsaures Zink. Es existiren eine Anzahl verschieden zusammengesetzter Perjodate. Beim Behandeln von Zinkoxyd mit überschüssiger Ueberjodsäure scheidet sich $2ZnOJ_2O_7 + 6H_2O$ als weisses Pulver ab. Fällt man hingegen Zinksalzlösungen mit normalem überjodsaurem Natrium in der Hitze, so erhält man einen pulvrigen Niederschlag der Zusammensetzung $5ZnO(J_2O_7)_2 + 14H_2O$. Nimmt man anstatt des Natriumperjodates das Kaliumsalz zur Fällung, so wird der Zinkperjodat-Niederschlag stets kalihaltig. In dem Filtrate des letzteren Zinkperjodates erzeugt Ammoniak einen amorphen Niederschlag von $9ZnO(J_2O_7)_2 + 12H_2O$ (7). LANGLOIS erhielt beim Behandeln von wasserhaltigem Zinkcarbonat mit Ueberjodsäure in kleinem Ueberschusse ein Salz $4ZnOJ_2O_7 + H_2O$ als körniges Pulver. Dampfte er die Lösung des Salzes mit Ueberjodsäure ein, so bekam er blättrige Krystalle der Formel $ZnO2J_2O_7 + 7H_2O$ (8).

Ueberjodsaures Zinkoxyd-Kali, $2KJO_4$, $4ZnOJ_2O_7 + 4H_2O$. Wird durch halbüberjodsaures Kali aus einer Zinksulfatlösung gefällt (7).

Salpetersaures Zink, $Zn(NO_3)_2$. Zinknitrat wird durch Auflösen von Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat oder kohlensaurem Zink in verdünnter Salpetersäure erhalten. Löst man Zink in der Säure, so bildet sich neben basischen Salzen viel salpetrigsaures Zinkoxyd, indem Reduction eintritt.

Das neutrale Zinknitrat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, von denen drei fester gebunden sind, als die übrigen. Es schmilzt bei 36·4° und siedet bei 131° (9). Die an feuchter Luft schon zerfliesslichen vierseitigen Prismen lösen sich auch in Alkohol. Die Dichtigkeit von wässrigen Zinknitratlösungen von verschiedenem Gehalt an $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ ergab sich bei 14° bei einem Gehalt der Lösung

von 50% Salz zu 1·3292
„ 25% „ „ 1·1450
„ 5% „ „ 1·0258 (10)

R. FRANZ (11) fand das specifische Gewicht von wässrigen Lösungen des Salzes bei 17·5° und einem Gehalt an wasserfreiem $Zn(NO_3)_2$

43) E. WIEDEMANN, Ann. Phys. (2) 17, pag. 561. 44) W. A. TILDEN, Chem. Soc. Journ. 1884. 45, pag. 409. 45) Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 467. 46) Ann. 95, pag. 193. 47) Compt. rend. 106, pag. 206. 48) GERLACH, Zeitschr. analyt. Chem. 8, pag. 260. 49) SCHIFF, Ann. 108, pag. 326. 50) Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 471. 51) Ann. 118, pag. 362. 52) Compt. rend. 77, pag. 24. 53) Ber. d. D. chem. Ges. 1872, pag. 177. 54) Journ. f. pr. Chem. (2) 18 pag. 1. 55) Compt. rend. 73, pag. 1144 u. 1376; 75, pag. 330, 385, 1066; 77, pag. 577 56) Zeitschr. f. phys. Chem. (1) 5, pag. 362. 57) POGG. Ann. 120, pag. 337 u. 579. 58) Ann. Phys. Beibl. 6, pag. 16. 59) W. W. J. NICOL, Phil. Mag. (5) 16, pag. 121. 60) Ann. Phys. (2) 18, pag. 79. 61) SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 391; POGG. Ann. 86, pag. 35; HILDOR TOPSOE u. C. CHRISTIANSEN, POGG. Ann., Ergänzungsbd. 6, pag. 499; H. REINSCH, Zeitschr. f. Kryst. 9, pag. 561. 62) HORSFORD, POGG. Ann. 70, pag. 238. E. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 267; POGG. Ann. 70, pag. 250; A. PAALZOW, POGG. Ann 134, pag. 618; Berl. Acad. Ber. 1868, pag. 486; ARRHENIUS, Recherches sur l conductibilité galvanique des électrolytes, Stockholm 1884; J. FINK, Ann. Phys. (2) 26, pag. 481. 63) Ann. chim. phys. (4) 23, pag. 366; 25, pag 502; 26, pag. 98; POGG. Ann. 145, pag. 599. 64) Compt. rend. 90, pag. 917. 65) Ann. Phys. (2) 20, pag. 537. 66) Ann. Phys. (5) 18, pag. 259. 67) GAY-LUSSAC, Journ. f. pr. Chem. 11, pag. 65. 68) Ber. d. D. chem. Ges. 1875, pag. 198. 69) H. SCHULZE, ibid. 1884, pag. 2705. 70) C. HENZGEN, Rec. Trav. chim. 2, pag. 124. 71) SETSCHENOW, Ber. d. D. chem. Ges. 1873, pag. 1461 72) J. STOOP, Landw. Jahresber. 12, pag. 795; A. BAUMANN, Landw. Versuchstat. 31, pag. 1.

von 5 $\frac{0}{0}$ zu 1·0496
„ 25 $\frac{0}{0}$ „ 1·2640
„ 50 $\frac{0}{0}$ „ 1·5984

Das specifische Gewicht von $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ fand CLARKE (12) bei 13° zu 2·063, bei 15° zu 2·067. F. RÜDORFF bestimmte die Gefrierpunktserniedrigung von Zinknitratlösungen (13), E. BOUTY ihre thermoelektrische Kraft (14), I. WAGNER mass an ihrer Ausflussgeschwindigkeit ihre Zähigkeit (15). J. THOMSON ermittelte die Lösungswärme von 1 Mol. ZnN_2O_6, $6H_2O$ in 400 Mol. Wasser bei 18° zu — 5840 cal. (16). Nach A. VOGEL und C. REISCHAUER giebt das neutrale, mit 6 Mol. Wasser krystallisirende Salz im Vacuum über Schwefelsäure 4 Aequivalente Wasser ab, bei 100° jedoch nur 1 Mol. Wasser, ohne dass Salpetersäure entweicht (17), während GRAHAM bei dieser Temperatur ohne Zersetzung 3 Mol. Wasser entfernen konnte. Nach PIERRE (18) verliert das Salz bei 105° im trocknen Luftstrom alles Wasser. Basische Nitrate des Zinkoxyds existiren in grösserer Anzahl (19). A. DITTE (20) erhitzte $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ bis zum Auftreten rother Dämpfe, löste dann den Rückstand in warmem Salpetersäuremonohydrat und erhielt beim Erkalten der Lösung durchsichtige, starkglänzende Krystalle der Zusammensetzung $2Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$. Ein Salz derselben Formel krystallisirt nach HORACE L. WELLS aus einer mit Zinkoxyd gesättigten heissen concentrirten Zinknitratlösung in dünnen Prismen (21). Dasselbe wird durch Wasser, ja schon durch Alkohol unter Zurücklassung von Zinkoxyd zersetzt. J. HABERMANN (22) beschreibt ein in kaltem Wasser unlösliches, in heissem schwer lösliches basisches Salz, $5ZnON_2O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$ als rein weisse krystallinische Masse; ein Salz $5ZnON_2O_5 + 6H_2O$ erhielten G. ROUSSEAU und G. TITE (23) in feinen Nadeln beim Erhitzen des $6H_2O$ enthaltenden Zinknitrats unter Zusatz von Marmorstückchen auf 100 bis 350° im zugeschmolzenen Rohre. GERHARDT gewann prismatische Nadeln eines basisch salpetersauren Zinkoxyds der Formel $4ZnON_2O_5 + 3H_2O$ (24), GROUVELLE ein Salz $8ZnON_2O_5 + 4H_2O$ (25) G. A. BERTELS erhielt beim Behandeln von Salpetersäure mit überschüssigem reinem Zink ein basisches Nitrat $Zn(NO_3)_2 + 5Zn(OH)_2 + 3H_2O$. Beim Ein-

73) A. GORGEU, Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 146. 73a) Ann. 109, pag. 45. 74) Journ. f. pr. Chem. 28, pag. 492. 75) ATHANASESCO, Compt. rend. 103, pag. 271. 76) SCHINDLER, Mag. Pharm. 1830, 31, pag. 181. 77) HABERMANN, Monatsh. f. Chem. 5, pag. 432. 78) FR. REINDEL, Journ. f. pr. Chem. 106, pag. 371. 79) KANE, Ann. chim. phys. 72, pag. 290. 79a) F. ISAMBERT, Compt. rend. 70, pag. 456. 80) MARIGNAC, Ann. min. (5) 12, pag. 1. 80a) G. MÜLLER, Ann. 149, pag. 73; 151, pag. 213. 81) G. ANDRÉ, Compt. rend. 106, pag. 241. 81a) W. R. HODGKINSON u. C. C. TRENCH, Chem. News 66, pag. 223. 82) Ann. 107, pag. 64. 83) Ann. 95, pag. 193. 84) Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 391; POGG. Ann. 86, pag. 35. 85) Chem. Soc. Qu. Journ. 1, pag. 121. 86) Journ. f. pr. Chem. (2) 18, pag. 1. 87) MILLER, Chem. Soc. Mem. 3, pag. 391; Phil. Mag. (3) 31, pag. 540. 88) Arch. pr. Chem. (2) 127, pag. 66; L. GMELIN, Handb. d. Chem. 4. Aufl. 3, pag. 42. 89) POGG. Ann. 91, pag. 321; Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 70. 90) Journ. f. pr. Chem. 91, pag. 385; 92, pag. 128. 91) Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 310. 92) J. M. THOMSON u. POPPLEWELL, BLOXAM, Chem. Soc. Journ. 41, pag. 379. 93) Ann. chim. phys. 8, pag. 349. 94) Ann. 50, pag. 259. 95) BERZELIUS, Jahresber. 24, pag. 162. 96) Arch. d. Pharm. 229, pag. 316. 97) Journ. f. pr. Chem. (2) 37, pag. 217. 98) Bull. soc. chim. (3) 7, pag. 569. 99) Ann. min. (5) 12, pag. 1. 100) Ber. d. D. chem. Ges. 1874, pag. 469. 101) A. BERNTHSEN, Ann. 211, pag. 285. 102) POGG. Ann. 56. pag. 295. 103) FORDOS u. GÉLIS, Journ. f. pr. Chem. 29, pag. 291. 104) POGG. Ann. 56, pag. 62. 105) P. JOCHUM, Chem. Centrbl. 1885, pag. 642. 106) POGG. Ann. 7, pag. 72 u. 171. 106a) H. TOPSOE, Wien. Acad. Ber. (2. Abthlg.) 66, pag. 5. 107) Ibid.

dampfen desselben hinterbleibt eine glasige Masse, die durch Wasser unter Erwärmen in das basische Salz $4Zn(NO_3)_2 + 3Zn(OH)_2 + 11H_2O$ übergeht (26). Das von ORDWAY (9) beschriebene Salz $4ZnO, 3N_2O_5 + 3H_2O$ konnte er nicht erhalten. Durch Kochen einer Zinknitratlösung mit überschüssigem Zink gewann J. RIBAU perlmutterglänzende Blättchen des Salzes $6ZnO, N_2O_5 \cdot 7H_2O$ und sternförmig gruppirte Nadeln der Zusammensetzung $6ZnO \cdot N_2O_5 \cdot 8H_2O$ (26a). Ein Salz $5ZnON_2O_5 \cdot 5H_2O$ wurde von A. TERREIL dargestellt (26b).

Zinknitrat und Ammoniak. Leitet man Ammoniakgas in Zinknitratlösung, bis sich der zunächst entstehende weisse Niederschlag wieder auflöst und verdampft dann zur Trockne, so hinterbleiben sehr zerfliessliche Krystalle der Zusammensetzung $[Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3]_3 \cdot 2H_2O$, welche stark nach Ammoniak riechen, unter Entweichen desselben schmelzen und durch Wasser unter Zinkoxydhydratabscheidung zersetzt werden. Lässt man Zinkoxyd auf Ammoniumnitrat einwirken, so entsteht ein Salz der Formel $3N_2O_5 13ZnO 4NH_3 \cdot 18H_2O$. Dasselbe krystallisirt in strahlenförmig angeordneten Lamellen, die an der Luft sich nicht verändern, in kaltem Wasser unlöslich sind, in heissem jedoch unter Zinkoxydbildung sich zersetzen (27). F. FRERICHS und F. SMITH (28) beschreiben folgende Doppelsalze des Nitrats:

Didymzinknitrat, $2Di(NO_3)_3$, $3Zn(NO_3)_2 + 69H_2O$, sehr zerfliessliche Nadeln.

Lanthanzinknitrat, $2La(NO_3)_3 3Zn(NO_3)_2 + 69H_2O$.

Salpetrigsaures Zink, $Zn(NO_2)_2 + 3H_2O$. Das Salz kann durch Fällen von Zinkvitriol mit salpetrigsaurem Barium und Verdunsten des Filtrates oder durch Umsetzen von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Chlorzink gewonnen werden (29). Es bildet eine blättrig krystallinische Masse, welche auch in Alkohol löslich ist. Beim Erwärmen derselben entwickelt sich Stickoxyd und es hinterbleiben weisse Blättchen des basischen Salzes $2ZnON_2O_3$ (30). Aus einem Gemisch der Lösungen von salpetrigsaurem Kali mit Zinknitrit krystallisirt salpetrigsaures Kali-Zinkoxyd, $KNO_2 + ZnON_2O_3 + H_2O$, in kurzen, gelben, zerfliesslichen und leicht zersetzbaren Prismen (30). H. TOPSOË (31) erhielt ein

58, pag. 297. 108) K. KLÜSS, Ann. 246, pag. 179. 109) TH. CURTIUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 225. 110) TH. CURTIUS u. F. HENKEL, Ibid. (2) 37, pag. 137. 111) POGG. Ann. 11, pag. 326; 12, pag. 144. 112) POGG. Ann. Ergänzungsbd. 6, pag. 419. 113) H. KOPP, Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 903; SCHRÖDER, ibid. 1874, pag. 1116. 114) GERICHTEN, Ann. 168, pag. 214; Ber. d. D. chem. Ges. 1873, pag. 165. 115) L. F. NILSON, Ber. d. D. chem. Ges. 1875, pag. 656. 116) MUSPRATT, Ann. 70, pag. 274. 117) Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 209. 118) WÖHLER, Ann. 63, pag. 279. 119) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 419. 120) Ann. 29, pag. 23. 121) Ann. 143, pag. 356. 122) Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1171. 123) A. DE SCHULTEN, Bull. soc. chim (3) 2, pag. 300. 124) BETTE, Ann. 15, pag. 129. 125) SCHWEIKERT, Ann. 145, pag. 57. 126) ROTHER, Ann. 143, pag. 256. 127) Ann. 145, pag. 53. 128) Compt. rend. 100, pag. 1134. 129) Chem. News 22, pag. 61; Chem. Centrlbl. 1870, pag. 677. 130) STROMEYER, Ann. 65, pag. 152. 131) SCHWARZENBERG, Ann. 15, pag. 129. 132) REYNOSO, Compt. rend. 34, pag. 795. 132a) F. W. CLARKE u. G. W. LEWIS, SILL. Am. Journ. (3) 14, pag. 281. 133) GLADSTONE u. HOLMES, Chem. Soc. Journ. (2) 2, pag. 225; Journ. f. pr. Chem. 94, pag. 340. 134) Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 316; Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 3059. 135) Arch. experiment. Pathol. u. Pharmak. 21, pag. 341. 136) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 350. 137) Berl. acad. Ber. 1866, pag. 537. 138) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 131, pag. 263, 359; 132, pag. 481. 139) Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 195. 140) CLARKE u. NEYE, Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1398.

Zinkplatonitrit $ZnPt(NO_2)_4 + 8H_2O$ in triklinen, dem Kobaltplatonitrit isomorphen Krystallen.

Schwefelsaures Zink, $ZnSO_4$. Das Zinksulfat kommt wasserfrei in der Natur als Zinkosit vor und zwar wurde es von BREITHAUPT in Spanien in kleinen, rhombischen Krystallen, welche die Härte 3 und das specifische Gewicht 4·333 zeigten, gefunden.

Das wasserhaltige Zinksulfat der Zusammensetzung $ZnSO_4 + 7H_2O$, der Zinkvitriol, findet sich nur als secundäres Produkt überall dort, wo Zinkblende oder Schwefelzinkhaltige Erze vorkommen, aus denen es durch Oxydation entstand, so z. B. zu Goslar, Schemnitz, Fahlun. Palmieri beobachtete es unter den Sublimationsprodukten auf dem Vesuv (32). In grösseren Mengen findet es sich besonders in den Pyritabbränden. Es ist dann entweder im Grubenwasser gelöst, krystallinisch, oder es tritt in rhombischen, dem Bittersalz isomorphen Krystallen auf. Es führt auch den Namen weisser Vitriol oder Galitzenstein.

Zur Darstellung werden die schwefelzinkhaltigen Mineralien erst geröstet und dann das gebildete Zinksulfat mit Wasser ausgelaugt. Die Laugen reichert man zunächst, indem man sie auf frische Erze giebt, hinreichend an, verdampft sie dann über freiem Feuer in auf eisernen Platten stehenden Bleipfannen, befreit sie in Klärbottichen von dem meist aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestehenden Schlamm und bringt sie in genügender Concentration zum Auskrystallisiren in flache hölzerne Kästen. Die Krystalle werden in offenen kupfernen Kesseln in ihrem eigenen Krystallwasser geschmolzen, umgerührt und in Formen gegossen.

Der so erhaltene Zinkvitriol ist nicht rein, sondern enthält meist noch Mangan und Eisenoxydul. Für Verwendung in Färbereien, Druckereien und zur Darstellung von Lackfarben genügt er, für pharmaceutische und chemische Zwecke jedoch muss er auf anderm Wege hergestellt werden.

Man löst hierfür Zink im Ueberschuss in verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, und führt durch Chlorgas Eisenoxydul und Manganoxydul in die Oxyde über. Letztere fällt man durch kohlensaures Zink aus. Das Filtrat, welches jetzt die reine Zinkvitriollösung enthält, wird hierauf bis zur beginnenden Krystallisation verdampft.

Das Zinksulfat krystallisirt mit 7 Molecülen Wasser in grossen, farblosen, säulenförmigen Prismen des rhombischen Systems oder aus sehr concentrirter wässriger Lösung, besonders bei Störung des Krystallisationsprozesses, in weissen

141) E. GLATZEL, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, pag. 186. 142) Journ. f. pr. Chem. 48, pag. 183, 256. 143) Bull. soc. chim. (2) 5, pag. 433. 144) SALKOWSKI, Journ. f. pr. Chem. 104, pag. 129, 162. 145) Ibid. und Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1446. 146) Bull. soc. chim. (2) 2, pag. 14. 147) Ber. d. D. chem. Ges. 1879, pag. 1279. 148) Bull. soc. chim. (2) 45, pag. 241, 709; Compt. rend. 103, pag. 273. 149) A. DE SCHULTEN, Bull. soc. chim. (3) 2, pag. 300. 150) BLOXAM, Chem. Soc. Journ. 15, pag. 281. 151) HEFFTER, POGG. Ann. 86, pag. 418. 152) ROSE, POGG. Ann. 85, pag. 107. 153) Pharm. Centrlbl. f. 1832, pag. 166. 154) Compt. rend. 28, pag. 693. 155) Journ. f. pr. Chem. 41, pag. 126. 156) WACKENRODER, Ann. 2, pag. 151; BERZELIUS, Jahresber. 12, pag. 150; 15, pag. 181; H. BECKER, Arch. Pharm. (2) 63, pag. 10; MOHR, ibid. (2) 65, pag. 136. 157) Compt. rend. 73, pag. 1105, 1162, 1215. 158) R. WAGNER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, pag. 167, 159) H. SCHWEIKERT, ibid 7, pag. 244. 160) A. BAUMANN, Landw. Vers.-Stat. 31, pag. 1. 161) D. R. P. 38793, Kl. 22 v. 11. Juni 1886. 162) POGG. Ann. 28, pag. 616. 163) Pharm. Centrlbl. f. 1844, pag. 441. 164) Arch. d. Pharm. 27, pag. 673. 165) POGG. Ann. 28, pag. 616. 166) Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 75. 167) BERZELIUS, Lehrb. d. Chem. 168) Compt. rend. 52, pag. 1304. 169) Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 146. 170) Ber. d. D. chem. Ges. 1893, pag. 2735. 171) LUCIEN LÉVY, Compt. rend. 105, pag. 378. 172) Ders. ebendas. 107, pag. 421. 173) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 304. 174) ROSE POGG. Ann. 88, pag. 299. 175) Ann. 151, pag. 234. 176) Compt. rend. 105, pag. 1260.

glänzenden Nadeln. Bereits an der Luft geben die Krystalle Wasser ab und verwittern etwas. Einige natürliche Zinkvitriole scheinen nur 6 Mol. Wasser zu enthalten. Mach MARIGNAC soll eine Auflösung von neutralem, schwefelsaurem Zinkoxyd beim Abdampfen bei 50 bis 55° monokline Krystalle $ZnSO_4 + 6H_2O$ ausscheiden (33). Oberhalb 100° verliert der Zinkvitriol 6 Mol. Wasser, während das siebente als Hydratwasser verbleibt und nur sehr schwierig ganz zu entfernen ist. MÜLLER-EBZBACH (34) schliesst aus dem Verhalten der Dampfspannung des Salzes durch Austrocknen über concentrirter Schwefelsäure, dass auch die übrigen Wassermoleküle noch verschieden energische Bindung zeigen und giebt dem Salz die Formel $ZnSO_4 \cdot H_2O \cdot H_2O \cdot 3H_2O \cdot 2H_2O$. Dem widerspricht C. R. SCHULZE, der nur die Formel $ZnSO_4H_2O \cdot 6H_2O$ als berechtigt anerkennt (35). $ZnSO_4 + 5H_2O$ scheidet sich aus einer warmen Salzlösung auf Alkoholzusatz aus; oder entseht durch Kochen von Zinkvitriol mit Alkohol. Aus mässig verdünnter Schwefelsäure dagegen erhält man $ZnSO_4 + 2H_2O$ (35a). $ZnSO_4 + H_2O$ entsteht, wenn man eine möglichst concentrirte Zinkvitriollösung mit viel concentrirter Schwefelsäure unter Abschluss von Luft bis auf 200° erhitzt und dann erkalten und krystallisiren lässt. Kocht man dieses Salz mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das wasserfreie $ZnSO_4$ ab (36). Verdampft man die anhängende Schwefelsäure langsam bei mässiger Hitze, so erhält man durchsichtige, gut spiegelnde Krystalle des wasserfreien Salzes. Es sind rechtwinklige orthorhombische Tafeln, identisch mit dem natürlichen Zinkosit. An der Luft trüben sie sich rasch (37).

FILHOL fand das specifische Gewicht von $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu 2·036, von $ZnSO_4$ zu 3·400 (38). SCHIFF von $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu 1·953 (39). H. SCHRÖDER von $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu 1·954, von $ZnSO_4$ zu 3·52—3·58 (40). A. DE SCHULTEN von $ZnSO_4$ zu 3·74 bei 15° (37). BUIGNET von $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu 1·957 (41). Das specifische Volumen (42) beträgt für:

$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + H_2O$	$ZnSO_4 + 2H_2O$
45·6	54·7	66·6
$ZnSO_4 + 5H_2O$	$ZnSO_4 + 6H_2O$	$ZnSO_4 + 7H_2O$
113·7	130·2	146·8

177) A. DITTE, Compt. rend. 96, pag. 1663. 178) Ders., ebendas. 96, pag. 1048. 179) Ders., ebendas. 104, pag. 1705. 180) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (4) 8, pag. 41. 181) B. SANTESSON, Bull. soc. chim. (2) 24, pag. 52. 182) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (4) 9, pag. 249. 183) SCHULTZE. Ann. 126, pag. 49. 184) F. ULLIK, Wien. Acad. Ber. 55 (2), pag. 767; Ann. 144, pag. 204 u. 320. 185) A. COLORIANO, Bull. soc. chim. (2) 50, pag. 451. 186) SONNENSCHEIN, Journ. f. pr. Chem. 53, pag. 339. 187) M. DELAFONTAINE, N. Arch. ph. nat. 30, pag. 232; Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 106. 188) F. MAURO, Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. 1892. 1. Sem., pag. 194; Ber. d. D. chem. Ges. 1892, pag. 619 Ref. 189) GENTHER u. FORSBERG, Ann. 120, pag. 270. 190) POGG. Ann. 130, pag. 16, 240. 191) SCHEIBLER, Journ. f. pr. Chem. 83, pag. 273. 192) C. GONZALER, ebendas. (2) 36, pag. 44. 193) W. GIBBS Proceedings of the Am. Academy 15, pag. 1; 16, pag. 109; Am. Chem. Journ. 2, pag. 217 u. 281. 194) W. LOTZ, Ann. 91, pag. 49. 195) D. KLEIN, Compt. rend. 93, pag. 492. 196) v. WAGNER, chem. Technolog. 1889, pag. 558. 197) H. PHILIPPONA u. J. PREISSER, Ann. 149, pag. 92. 198) C. FREESE, Ber. d. D. chem. Ges. 1869, pag. 476. 199) KOPP, Ann. 42, pag. 97; 57, pag. 386. 200) Ann. 151, pag. 223. 201) MALAGUTI u. SARZEAU, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 431. 202) WÖHLER, BERZELIUS Jahresber. 12, pag. 95 u. 120. 203) G. VIARD, Compt. rend. 112, pag. 1003. 204) J. F. MARTENSON, Russ. Zeitschr. Pharm. 1873, pag. 66. 205) A. KUPFFER, ebendas. 1878, pag. 481. 206) ebendas. 1874, pag. 97. 207) T. KLOBB, Bull. soc. chim (3) 9, pag. 105. 208) Compt. rend. 103, pag. 384.

Von 18 bis 40° dehnt sich $ZnSO_4 + 7H_2O$ regelmässig aus, bei 40° tritt eine abnorm starke Volumenvergrösserung unter Wasserabspaltung ein, bis 69° weitere regelmässige Volumenzunahme, bei 69° starke Contraction, dann bei 100° starke Ausdehnung unter Umwandlung in weisses Pulver. Bei 69° besitzt das Salz die Formel $ZnSO_4 + 6H_2O$ (43). Der Schmelzpunkt von $ZnSO_4 + 7H_2O$ liegt bei 50° (44).

Zinkvitriol ist in Wasser leicht löslich und zwar nimmt die Löslichkeit bei steigender Temperatur sehr stark zu, weil eben das krystallisirte Salz schon bei 50° im eignen Krystallwasser schmilzt. Nach POGGIALE lösen (45) 100 Thl. Wasser:

	$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$		$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$
bei 0° . .	43·02	115·22	bei 60° . .	74·20	313·48
„ 10° . .	48·36	138·21	„ 70° . .	79·25	369·36
„ 20° . .	53·13	161·49	„ 80° . .	84·60	442·62
„ 30° . .	58·40	190·90	„ 90° . .	89·78	533·02
„ 40° . .	63·52	224·05	„ 100° . .	95·03	653·59
„ 50° . .	68·75	263·84			

Auch E. TOBLER (46) bestimmte die Löslichkeit des Salzes. Nach A. ETARD löst sich schwefelsaures Zink bei — 5° in dem molekularen Verhältnis $ZnSO_4$: $24H_2O$; bei 81° $ZnSO_4 : 8·9H_2O$, oberhalb 81° nimmt die Löslichkeit ab, indem sich harte, porzellanartige Krystalle $ZnSO_4·2H_2O$ als in Wasser schwer löslich ausscheiden. Bei 180° verhält sich der Gehalt der Lösung wie bei — 5° (47). Die specifischen Gewichte von Lösungen von verschiedenem Procentgehalt bestimmten GERLACH und SCHIFF (48, 49):

Procentgehalt an $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew. bei 15°	Procentgehalt an $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew. bei 15°
5	1·0288	35	1·2315
10	1·0593	40	1·2709
15	1·0905	45	1·3100
20	1·1236	50	1·3532
25	1·1574	55	1·3986
30	1·1933	60	1·4451

Procentgehalt an $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew. bei 20·5°	Procentgehalt an $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew. bei 20·5°
62·12	1·4650	20·70	1·1271
41·41	1·2790	13·80	1·0817
27·61	1·1740	6·90	1·0397

Nach A. MICHEL und L. KRAFFT enthält 1 Liter bei 15° gesättigte Zinkvitriollösung

Zinksalz 843·792 Thle.
Wasser 600·452 „

und hat das specifische Gewicht 1·4442 (50).

In absolutem Alkohol ist das wasserfreie Salz nur in Spuren löslich. Die Löslichkeit in wässrigem Weingeist bestimmte SCHIFF für $ZnSO_4 + 7H_2O$ bei 15°.

In 100 Thln. Weingeist von	10	20	40 %
lösen sich Theile $ZnSO_4 + 7H_2O$	51·1	39·0	3·48

100 Gewichtstheile Glycerin lösen bei 15·5° 35 Thle. Zinksulfat.

Die Bildungswärme für $ZnSO_4$ beträgt nach BERTHELOT

$$SO_3 + ZnO = SO_4Zn = 45·0 \text{ Cal.}$$

$$SO_4H_2 + ZnH_2O_2 = SO_4Zn + H_2O \text{ (fest)} = 26·2 \text{ Cal. (52).}$$

Nach THOMSON beträgt dieselbe für

Zn, O, SO_3 aq. 108460 cal. (53).

Derselbe fand, dass die Lösungswärme bei Lösung von 1 Mol. Salz in 400 Mol. Wasser von 18° beträgt für:

$ZnSO_4$	+ 18434 cal.	$ZnSO_4 + 4H_2O$	+ 3513 cal.
$ZnSO_4 + H_2O$	+ 9950 cal.	$ZnSO_4 + 5H_2O$	+ 1335 cal.
$ZnSO_4 + 2H_2O$	+ 7604 cal.	$ZnSO_4 + 6H_2O$	— 843 cal.
$ZnSO_4 + 3H_2O$	+ 5258 cal.	$ZnSO_4 + 7H_2O$	— 4260 cal.

Nach FAVRE und NELSON werden beim Lösen von 1 Aequ. Salz in 1 Liter Wasser entwickelt von

$SO_4Zn + 7H_2O$	—2074 cal.	$SO_4Zn\,4{\cdot}55H_2O$	1198 cal.
SO_4Zn H_2O	4812 cal.	$SO_4Zn\,6{\cdot}17H_2O$	— 397 cal.
$SO_4Zn\,3{\cdot}75H_2O$	2205 cal.	SO_4Zn	9289 cal. (55).
$SO_4Zn\,4{\cdot}46H_2O$	1354 cal.		

Die Bindungswärmen für 18 Kgrm. Krystallwasser sind für

	FROHWEIN (56)	THOMSEN
ZnSO 7aq	3440 cal.	3417 cal.
$ZnSO_4$ 6aq	2280 cal.	2280 cal.

C. PAPE fand die specifischen Wärmen für

$ZnSO_4$	zu 0·174	$ZnSO_4 + 2H_2O$	zu 0·224
$ZnSO_4 + H_2O$	zu 0·202	$ZnSO_4 + 7H_2O$	zu 0·328 (57).

Auch St. PAGLIANI bestimmte die specifische Wärme von Zinkvitriollösungen (58). Das Molekularvolumen einer 0·5 proc. Lösung von $ZnSO_4 + 7H_2O$ in Wasser wurde zu 1862·18 gefunden (59). Die Wärmeleitungsfähigkeit wurde von L. GRAETZ untersucht (60). Die optischen Constanten für Zinksulfat, sowie die Leitungsfähigkeit der Lösungen für den elektrischen Strom sind mehrfach bestimmt worden (61, 62). Die Gefrierpunktserniedrigung von Zinkvitriollösungen untersuchten DE COPPET und RÜDORFF (63), ihre thermoelektrische Kraft E. BOUTY (64). E. WIEDEMANN bestimmte (65) Reibungs- und Leitungswiderstand concentrirter Zinksulfatlösungen in Glycerin, J. WAGNER (66) die Zähigkeit der Salzlösungen.

Bei starker Glühhitze dissociirt das wasserfreie Salz in Zinkoxyd und entweichendes Schwefelsäureanhydrid, das hierbei schon theilweise in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt (67). Nach SCHRÖDER (68) findet eine spurenweise Dissociation schon bei mechanischer Spaltung der Krystalle statt, indem Krystallwassermoleküle, die an der Bruchfläche liegen, frei werden. Zinksulfat kann Schwefelsäureanhydrid aufnehmen, wobei jedoch niemals Pyrosulfat entsteht, sondern nur eine lockere oder schwach gesinterte; sehr hygroskopische Masse, die mit Wasser zischt (69). Von Salzsäure wird Zinksulfat erst zwischen 225 und 250° angegriffen und unter Wärmeentwickelung in Chlorid verwandelt (70), Durch Schwefelkalium wird es in Schwefelzink verwandelt, Wasserstoffgas verändert es in Oxysulfid. Die Lösungen des Salzes absorbiren Kohlensäure (71). Erhitzt man es mit Kohle rasch bis zur Weissgluth, so entweichen schweflige Säure und Kohlenoxydgas und es hinterbleibt Schwefelzink. Erhitzt man jedoch nur zu schwacher Rothgluth so resultirt unter Entweichen von Schwefligsäure- und Kohlensäuregas Zinkoxyd. Erhitzt man 1 Aequ. Zinksulfat mit ½ bis 1 Aequ. Kaliumsulfat, so bildet sich hexagonales Zinkoxyd, dem Zinkosit entsprechend (73). Zinksulfatlösung wirkt schon bei Dosen von 1 Milligr. im Liter schädlich auf Pflanzen ein, bei 5 Milligrm. im Liter sterben alle Angiospermen ab. Das

Blattgrün verändert sich, wenn der Pflanzenboden Zinkvitriollösung absorbirt hat (72). Vergl. dagegen Zinkcarbonat.

Nach H. SCHRÖDER soll eine leichter lösliche Modifikation von $ZnSO_4 + 7H_2O$ entstehen, wenn die Luft, in welcher man eine übersättigte Lösung des Salzes krystallisiren lässt, durch Baumwolle erst filtrirt wird. Bei Zutritt frischer unfiltrirter Luft findet sofort der Uebergang in das gewöhnliche Salz wieder statt (73), v. KOBELL erhielt ein saures schwefelsaures Zink der Formel $ZnH_2(SO_4)_2 + 8H_2O$ in monoklinen Prismen (74).

Basische Schwefelsäuresalze des Zinkoxyds können auf verschiedene Weise erhalten werden. In je nach der Menge des angewändten Alkalis wechselnder Zusammensetzung bilden sich viele beim Fällen von Zinkvitriollösungen mit Alkalilauge. Alle basischen Salze werden beim Erhitzen in neutrales Salz und Zinkoxyd zerlegt. Dargestellt sind bisher

$SO_4(ZnOH)_2$	rhombische Nadeln (75),
Zn_2SO_6	nicht krystallisirt (76),
$4ZnOSO_3 + 18H_2O$	lange Nadeln (76),
$4ZnOSO_3 + 8H_2O$	lange Nadeln (76),
$4ZnOSO_3 + 7H_2O$	hexagonale Blättchen (75),
$4ZnOSO_3 + 5H_2O$	schwer lösliches krystallinisches Pulver (77),
$4ZnOSO_3 + 2H_2O$	feine talkartige Krystallschuppen (76),
$6ZnOSO_3 + 10H_2O$	weisses Pulver (79),
$8ZnOSO_3$	lockeres, weisses Pulver (76),
$8ZnOSO_3 + 16H_2O$	(78).
$8ZnOSO_3 + 7H_2O$	
$8ZnOSO_3 + 6H_2O$	
$8ZnOSO_3 + H_2O$	

Das Zinksulfat findet als Zusatz zu den trocknenden Oelen bei der Firnissbereitung, zur Feuerversilberung, in den Kattundruckereien, zum Desinficiren der Kloaken und in der Pharmacie sowohl als Arzneimittel selbst, (Augenwasser etc.), als auch zur Bereitung mehrerer Zinkpräparate Verwendung.

Schwefelsaures Zink-Ammoniak, $ZnSO_4 5NH_3$, entsteht, wenn man über wasserfreies Zinksulfat längere Zeit Ammoniakgas leitet, unter bedeutender Volumenvergrösserung und Erwärmung. Es bildet ein weisses, im Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd lösliches Pulver (79).

$ZnSO_4 4NH_3 + 4H_2O$, dasselbe scheidet sich beim Verdunsten einer heiss gesättigten Zinkvitriollösung, in die Ammoniakgas bis zur Wiederauflösung des zunächst entstehenden Niederschlages eingeleitet wurde, in rasch verwitternden Krystallen aus. Es kann auch leicht in zerfliesslichen Krystallen erhalten werden, wenn man eine ammoniakalische Zinkvitriollösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt und stark abkühlt (80).

$ZnSO_4 4NH_3 + 3H_2O$. Leitet man Ammoniakgas durch concentrirte gut gekühlte Zinksulfatlösung, so scheidet sich dieses Salz in kleinen, verfilzten, schon bei 20° zerfliesslichen Nadeln aus (81).

$ZnSO_4 4NH + 2H_2O$. Scheidet sich aus einer alkoholischen ammoniakaschen Zinkvitriollösung nach langem Stehen in tetraëdrischen Krystallen ab (80a). Auch durch gelindes Trocknen von $ZnSO_4 4NH_3 + 4H_2O$ bei Temperaturen unter 25° bildet sich dieses Salz.

$ZnSO_4 4NH_3 + H_2O$, entsteht aus dem vorigen beim Erwärmen über 27°.

$ZnSO_4 2NH_3 + H_2O$, entsteht bei vorsichtigem Schmelzen aus dem vorigen Salze und bildet eine gummiartige Masse, welche bei fortgesetztem Schmelzen in das wasserfreie Salz $ZnSO_4 2NH_3$ übergeht. Durch Wasser wird es unter Abscheidung von $6ZnOSO_3 + 10H_2O$ zersetzt. Die Niederschläge, welche Ammoniak in Zinkvitriollösungen hervorruft, bilden ebenfalls Verbindungen von Zinkvitriol und Ammoniak. Erhitzt man Zinksulfat im Strome von trocknem Ammoniakgas, doch nur so weit, dass eine Zersetzung des Sulfats noch nicht bewirkt wird, so erhält man ein Gemenge nahezu gleicher Moleküle Sulfid und Oxyd (81a)

Schwefelsaures Zink-Ammonium (80). $ZnSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$. Das Salz bildet monokline Krystalle, die nach SCHIFF das spec. Gew. 1·910 besitzen (82). Nach TOBLER (83) lösen 100 Thle. Wasser von dem Salz bei

0°	7·3 Thle.	30°	16·5 Thle.
10°	8·8 „	45°	21·7 „
13°	10·0 „	60°	29·7 „
15°	12·5 „	75°	37·8 „
20°	12·6 „	85°	46·2 „

SÉNARMONT untersuchte die optischen Eigenschaften des Salzes (84),

Schwefelsaures Zink-Kalium, $ZnSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$, krystallisirt monoklin. Specifisches Gewicht nach SCHIFF (82) 2·153, nach PLAYFAIR (85) bei 3·9° 2·240.

100 Thle. Wasser lösen nach TOBLER (83) Thle. Salz bei

0°	12·6	15°	22·5	36°	39·9	50°	54	65°	81·3
10°	18·7	25°	28·8	45°	51·2	58°	67·6	70°	87·9

Die Lösungswärmen bestimmte THOMSON (86) für

$ZnSO_4K_2SO_4$	+ 7909 cal.	$ZnSO_4K_2SO_4 + 3H_2O$	— 2634 cal.
$ZnSO_4K_2SO_4 + H_2O$	+ 4055 „	$ZnSO_4K_2SO_4 + 4H_2O$	— 5010 „
$ZnSO_4K_2SO_4 + 2H_2O$	+ 446 „	$ZnSO_4K_2SO_4 + 5H_2O$	— 9176 „
		$ZnSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$	— 11900 „

Schwefelsaures Zink-Natrium, $ZnSO_4Na_2SO_4 + 4H_2O$. Das Salz krystallisirt monoklin (87). Es entsteht nach BUCHHOLZ und KARSTEN (88) bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Natriumsulfat und Zinksulfat, nach GRAHAM jedoch nur aus Zinksulfat und saurem, schwefelsaurem Natrium. Die Krystalle sind an der Luft leicht zerfliesslich. Zinksulfat vermag ausserdem mit den isomorphen Sulfaten von Magnesium, Nickel, Kobalt, Eisen etc. in allen Verhältnissen zusammen zu krystallisiren. So stellte z. B. RAMMELSBERG Verbindungen von Zinksulfat mit Magnesiumsulfat in den Verhältnissen 1:1, 2:1 und 1:2 dar (89). G. WERTHER erhielt ein schwefelsaures Zinkoxyd-Thalliumoxydul, $ZnSO_4TeSO_4 + 6H_2O$, in farblosen, glasglänzenden, monoklinen, sehr beständigen Prismen (90). Dasselbe Salz stellten LAMY und DES CLOISEAUX (91) dar.

Ein rosenfarbenes Salz, $(CuSO_4ZnSO_4)_2H_2SO_4$, erhielt ETARD. Das Salz, $Zn_3Cu(SO_4)_4H_2O$ (LEFORT's Salz) wird aus übersättigten Lösungen sowohl durch Zinksulfat wie durch Kupfersulfat ausgeschieden, doch sind die Krystalle in beiden Fällen verschieden (92).

Schwefligsaures Zink. Dasselbe scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Schwefligsäuregas in Wasser, in welchem Zinkoxyd oder Zink vertheilt ist, einleitet. Gewöhnlich erhält man es beim Vermischen von Zinksulfatlösungen mit neutralen Natriumsulfitlösungen in der Kälte. MARIGNAC

stellte es durch Auflösen von kohlensaurem Zink in schwefliger Säure und Verdampfen der Flüssigkeit dar. Die Zusammensetzung des Salzes ist nach FORDOS und GÉLIS (93), MUSPRATT (94), KOENE (95) und K. SEUBERT (96), $ZnSO_3 + 2H_2O$, nach MARIGNAC (99), RAMMELSBERG, A. RÖHRIG (97), G. DÉNIGÈS (98), $2ZnSO_3 + 5H_2O$. Es krystallisirt in klinorhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. An feuchter Luft gehen sie allmählich in Zinksulfat über. Bei andauerndem Kochen einer Salzlösung verwandelt sich das normale Salz in das basische, $2ZnSO_3\ 3Zn(OH)_2$. Dieses entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Zinksulfat mit Natriumsulfit in $\frac{1}{10}$normaler Lösung, sowie beim Verdünnen concentrirter Zinksulfitlösungen mit viel Wasser. Bringt man Normallösungen von Zinksulfat mit Natriumsulfit in der Hitze zusammen, so bildet sich ein basisches Salz, $8ZnSO_3\ 7Zn(OH)_2 \cdot 7H_2O$, das beim Kochen mit Wasser in $2ZnSO_3\ 3Zn(OH)_2$, übergeht (96). Durch Uebersättigen von Zinksulfit mit dem betreffenden Metallsulfit stellte E. BERGLUND (100) folgende gut krystallisirenden Doppelsalze dar:

$$K_2SO_3 \cdot 3ZnSO_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$$
$$Na_2SO_3 \cdot 3ZnSO_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$$
$$(NH_4)_2SO_3 \cdot ZnSO_3.$$

Beim Zusammenbringen von Zink mit $NaHSO_3$ bilden sich basische Doppelsalze verschiedener Zusammensetzung (101).

Unterschwefligsaures Zink, ZnS_2O_3. Das Salz entsteht neben schwefligsaurem Zink bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Zink, oder unter Schwefelausscheidung auf in Wasser suspendirtes Schwefelzink (102). Eine Lösung des Salzes erhält man durch wechselseitige Zersetzung von Zinksulfat und unterschwefligsaurem Barium. Aus alkoholischer Lösung kann es mit Aether als ein Oel, welches im Vacuum zu einer gummiartigen Masse erstarrt, gefällt werden. An der Luft zerfliesst es, seine concentrirte Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon unter Abscheidung von Schwefelzink und trithionsaurem Zink, beim Erhitzen oxydirt sich letzteres weiter zu Schwefel und schwefelsaurem Zink (103).

$ZnS_2O_3 + 2NH_3$ scheidet sich aus einer Lösung von unterschwefligsaurem Zink, die mit Ammoniak erhitzt wird, auf Zusatz von Alkohol in Krystallen aus (104).

$2ZnS_2O_3Na_2S_2O_3 + 23H_2O$ scheidet sich aus einer gleiche Theile Zinksulfat und Natriumthiosulfat enthaltenden Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol in wasserhellen, blättrigen Krystallen ab. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 7 Mol. Wasser (105).

Unterschwefelsaures Zink, $ZnS_2O_6 + 6H_2O$. Entsteht durch wechselseitige Zersetzung von Zinkvitriol mit unterschwefelsaurem Barium. Die Krystalle sind leicht löslich, die Lösung enthält nach dem Kochen Zinksulfat (106). Es krystallisirt triklin. Sein spec. Gew. ist 1·915 (106a).

$ZnS_2O_6 + 4NH_3$, kleine Säulen aus einer Lösung des Dithionates in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Durch Wasser leicht zersetzlich (107).

$[2ZnS_2O_6 9(NH_4)_2S_2O_6]_2 + 33H_2O$, monokline Tafeln.

$ZnS_2O_6 5(NH_4)_2S_2O_6 + 9H_2O$, monokline Prismen.

Beide unterschwefelsaure Zinkammoniaksalze entstehen durch Umsetzen der entsprechenden schwefelsauren Salze mit unterschwefelsaurem Barium (108).

Trithionsaures Zink, ZnS_3O_6. Entsteht beim Erhitzen der concentrirten Lösung des unterschwefligsauren Zinks.

Tetrathionsaures Zink, ZnS_4O_6. Durchsichtige, rhombische, gelbliche Krystalle, die leicht zerfliesslich sind (109).

Saures tetrathionsaures Zink, $(S_4O_6H)_2Zn$. Kleine, verfilzte Nadeln. Durch Neutralisiren der WANKENRODER'schen Flüssigkeit mit basisch kohlensaurem Zink erhältlich. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (110).

Selensaures Zink, $ZnSeO_4 + 6H_2O$. Dasselbe krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 6 Mol. Wasser tetragonal, bei Temperaturen über 30° mit 5 Mol. Wasser triklin, oberhalb 50° ist sein Wassergehalt noch geringer. MITSCHERLICH (111) glaubte unterhalb 15° ein dem Zinkvitriol isomorphes, mit 7 Mol. Wasser krystallisirendes Salz erhalten zu haben, was jedoch TOPSOE nicht darzustellen vermochte. Das specifische Gewicht der tetragonalen Krystalle beträgt 2·325, das der triklinen 2·591. Die optischen Constanten für $ZnSeO_4 + 6H_2O$ bestimmten TOPSOE und CHRISTIANSEN (112, 113).

Von Doppelsalzen wurden dargestellt:

$ZnSeO_4K_2SeO_4 + 6H_2O$.

$ZnSeO_4(NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$. Farblose, monokline Krystalle vom spec. Gew. 2·20 (112).

$ZnSO_4K_2SeO_4 + 6H_2O$. Erhalten durch Mischen der concentrirten Lösungen von Zinksulfat und Kaliumseleniat. Das gut krystallisirende Salz ist isomorph $ZnSO_4K_2SO_4$ und $ZnSeO_4K_2SeO_4$ (114).

Selenigsaures Zink, $ZnSeO_3 + 2H_2O$. Dasselbe erhält man durch Fällen einer verdünnten Zinksulfatlösung mit Natriumselenit (115) oder mit Kaliumselenit (116) als weisses, krystallinisches Pulver. Durchsichtige Prismen des Salzes gewann BOULZOUREANO (117) beim Behandeln von Zinkcarbonat mit wässriger, seleniger Säure. Das neutrale Salz ist in Wasser fast unlöslich, giebt beim Erhitzen Wasser ab und schmilzt dann zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Bei Einwirkung concentrirter Lösungen von seleniger Säure auf Zink bildet sich neben freiem Selen und Selenzink ein 4fach selenigsaures Zinkoxyd, $ZnO4SeO_2 + 3H_2O$. Dasselbe krystallisirt in grossen, gelben, schiefen, rhomboëdrischen Säulen, die luftbeständig sind, in Wasser aber sich leicht zu einer sauren Flüssigkeit lösen, die beim Erhitzen in selenige Säure und sich abscheidendes, neutrales Selenit zersetzt wird. Die gleiche Zersetzung findet beim Erhitzen der Krystalle auf 36 bis 40° statt (118).

Phosphorsaures Zink, $Zn_3(PO_4)_2 + 4H_2O$. Das neutrale, phosphorsaure Zink kommt in der Natur als das seltene Mineral Hopëit vor. Es findet sich am Altenberg bei Aachen mit Galmei. In rhombischen Formen krystallisirend, zeigt es sehr vollkommene Spaltbarkeit, ist weissgrau und glasglänzend. Seine Härte beträgt 2·5 bis 3, sein spec. Gew. 2·76. Künstlich erhält man es durch Fällen von Zinksalzlösungen mit überschüssigem, phosphorsaurem Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur zunächst als gallertartigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Fällt man die Lösungen in der Hitze, so erhält man bald rhombische Täfelchen des Orthophosphates (119). Ein saures Salz, $ZnHPO_4 + H_2O$, wie es GRAHAM angiebt (120), konnte weder HEINTZ bei Zusatz von viel freier Essigsäure erhalten (121), noch DEBRAY (119) beim Behandeln von kohlensaurem Zink mit überschüssiger Phosphorsäure. Wurde im letzteren Falle die Lösung auf 250° erhitzt, so gewann man ein Salz, $Zn_3(PO_4)_2 + H_2O$. Durch Auflösen von Zinkoxyd in Phosphorsäure und Concentration der Lösung erhielt DEMEL (122) grosse, wasserhelle, trikline Krystalle des 2fach sauren Zinkphosphats, $ZnH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$, welche mit Wasser ein weisses,

krystallinisches Pulver der Zusammensetzung $10ZnO4P_2O_5 + 10H_2O$ ausschieden welches jedenfalls ein Gemisch verschiedener Zinkphosphate ist.

Das neutrale Zinkphosphat ist sehr schwer schmelzbar. Es besitzt bei 15° das spec. Gew. 3·998 (123), in Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Säuren Ammoniumsalzen, heissem Zinkchlorid.

Phosphorsaures Zink-Ammonium, $ZnNH_4PO_4 + H_2O$. Das Salz scheidet sich aus einem Gemisch von Zinksulfat und Phosphorsäure, welches bis zur völligen Lösung mit wässriger Ammoniakflüssigkeit versetzt ist, mit farblosen, rectangulären Tafeln aus, die in Wasser unlöslich, leicht aber in verdünnten Säuren und Alkalien löslich sind (121, 124). Arbeitet man mit concentrirten Lösungen, so erhält man Doppelsalze der Formeln $8NH_3$, $6ZnO$, $3P_2O_5 + 4H_2O$ und $3NH_32ZnOP_2O_5 + 8H_2O$ (125, 126). DEBRAY erhielt ein Salz, $H_2ZnNH_4(PO_4)_2 + H_2O$.

Phosphorsaures Zink-Natrium, $ZnNaPO_4$. SCHEFFER (127) erhielt dieses Salz durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. phoshporsaurem Natrium-Ammoniak mit 1 Mol. Zinkoxyd. Es ist ein wasserfreies, in Wasser und Essigsäure schwer, in verdünnten Säuren leicht lösliches Pulver, das von kochendem Wasser nicht zersetzt wird.

Phosphorsaures Zink-Kalium, $ZnKPO_4$. Dasselbe erhielt GRANDEAN (128) durch Erhitzen von Zinksulfat mit überschüssigem Kaliumsulfat in kleinen, spitzen, undeutlichen Krystallen.

Krystallinische Doppelverbindungen von neutralem Zinkphosphat mit Kobalt- und Nickelphosphat hat W. SKEY (129) dargestellt.

Pyrophosphorsaures Zink. $Zn_2P_2O_7$. Schlägt sich als amorphes Pulver aus Zinksalzlösungen auf Zusatz von pyrophosphorsaurem Natrium nieder (130). Es löst sich in wässriger schwefliger Säure, scheidet sich aber beim Kochen der Flüssigkeit als krystallinisches Pulver, $2Zn_2P_2O_7 + 3H_2O$, wieder ab (131). Erhitzt man das Pyrophosphat mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 280°, so geht es in Orthophosphat über (132). Sein specifisches Gewicht beträgt bei 23° 3·7538 bis 3·7574 (132a).

Pyrophosphorsaures Zink-Ammoniak, $4NH_33Zn_2P_2O_7$, fällt aus, wenn man zu einer Chlorzinklösung, die viel Salmiak enthält, Ammoniak und pyrophosphorsaures Natrium setzt.

Pyrophosphaminsaures Zink, $P_2NH_2Zn_3O_6$ (133).

Pyrophosphodiaminsaures Zink, $P_2N_2H_4Zn_2O_5$ (133).

Pyrophosphorsaures Zink-Natrium, $ZnNa_2P_2O_7$. Dieses Salz erhielt K. A. WALLROTH (134) in mikroskopischen, in Säuren löslichen, zu einem farblosen Glase schmelzbaren Tafeln beim Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit entsprechenden Zinkoxydmengen.

Die physiologischen Eigenschaften des Zinkpyrophosphates hat E. SCHÜTZ (135) untersucht.

Metaphosphorsaures Zink. Beim Erhitzen von Zinkoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure auf 350° entsteht ZnP_2O_6, welches bei Rothgluth schmilzt und beim Abkühlen dann auskrystallisirt. Mit 4 Mol. Wasser krystallisirt erhält man das Salz, wenn man dimetaphosphorsaures Ammonium mit Chlorzink versetzt (136).

Phosphorigsaures Zink, $2ZnHPO_3 + 5H_2O$. Das Salz wird aus der mit kohlensaurem Natrium nahezu neutralisirten Lösung des Phosphortrichlorids durch schwefelsaures Zink in der Siedehitze gefällt, auch durch Sättigen von

phosphoriger Säure mit kohlensaurem Zink in der Hitze kann es erhalten werden, In der Kälte ist es leichter löslich als in der Hitze. Beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure verändert es sich nicht, bei 100 bis 120° geht es in $ZnHPO_3 + 2H_2O$ über und bei 250° verliert es den Rest des Krystallwassers. Das wasserfreie Salz kann auch durch Auflösen des wasserhaltigen in freier Säure bei freiwilliger Verdunstung der Lösung erhalten werden. RAMMELSBERG fand bei einigen so dargestellten Präparaten auch die Zusammensetzung $Zn_2H_4P_2O_7 + 3H_2O$ (137). Durch Auflösen des neutralen Salzes in phosphoriger Säure erhält man saures phosphorigsaures Zinkoxyd in folgenden krystallisirten Verbindungen: $Zn_2H_8P_3O_8 + 2H_2O$, $Zn_3H_5P_5O_{13} + 3H_2O$ und $Zn_2H_9P_5O_{14} + H_2O$ (138).

Unterphosphorigsaures Zink, $ZnH_4P_2O_4 + H_2O$, erhält man beim Abdampfen einer Lösung von Zink in der erwärmten Säure in luftbeständigen Rhomboëdern.

$ZnH_4P_2O_4 + 6H_2O$ scheidet sich in regulären Octaëdern bei freiwilligem Verdunsten aus (139). Letzteres Salz hat bei 20° das spec. Gew. 2·020 (140).

Zinkthiophosphat, $Zn_3(PS_4)_2$. Ein solches Salz erhält man durch Erhitzen von Zinkchlorid oder Sulfid mit überschüssigem Phosphorpentasulfid (141).

Arsensaures Zinkoxyd. Das arsensaure Zinkoxyd findet sich in der Natur als neutrales und basisches Salz vor. Das neutrale bildet das Mineral Köttigit. Dasselbe fand KÖTTIG auf der Grube Daniel bei Schneeberg. Es hat die Formel $Zn_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, in der ein Theil des Zinkoxyds durch Kobalt und Nickeloxydul stets ersetzt ist, und zeigt pfirsichblüthrothe, der Kobaltblüthe analoge Formen (142).

Das basische Arseniat ist der Adamin, ein in rhombischen, meist honiggelben und violetten, glasglänzenden Krystallen bei Hyères in Frankreich und zu Laurium vorkommendes Mineral. Seine Härte ist 3·5, sein spec. Gew. 4·33 bis 4·35. Die Zusammensetzung wurde von FRIEDEL (143) zu $4ZnO.As_2O_5 + H_2O$ oder $Zn_2(OH)(AsO_4)$ gefunden.

Künstlich wird das neutrale, arsensaure Zink, $Zn_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$, durch Fällen einer Zinkvitriollösung mit neutralem, arsensaurem Natrium als gallertartiger Niederschlag gewonnen (144). Fällt man eine Zinkvitriollösung mit einfach saurem arsensaurem Natrium, so besitzt der bei 100° getrocknete Niederschlag die Formel $5ZnO\,2As_2O_5 + 5H_2O$ (145). Durch langes Digeriren von Zinksulfat mit Ammoniumarseniat gelang DEBRAY die Darstellung des Salzes $ZnHAsO_4 + H_2O$ (146). Dasselbe Salz erhielt DEMEL (147) durch Auflösen von Zinkoxyd in Arsensäure und Abdampfen zur Syrupsconsistenz in kleinen, weissen Tafeln und Nädelchen. Durch Wasser sollen dieselben in das krystallinische Salz, $5ZnO\,2As_2O_5 + 5H_2O$, übergehen, was COLORIANO (148) nicht bestätigt fand. Beim Kochen mit Wasser erhielt letzterer ein dem Adamin analog zusammengesetztes Salz. $Zn_3(AsO_4)_2$ besitzt das spec. Gew. 4·913 bei 15° (149).

Metaarsensaures Zink, $Zn(AsO_3)_2$, erhielt SALKOWSKI durch Eindampfen von Zinkoxyd mit Arsensäure und Erhitzen des Rückstandes auf 200° (145).

Pyroarsensaures Zink, $Zn_2As_2O_7$, spec. Gew. bei 21° 4·7034 bis 4·6989 (132a).

Arsenigsaures Zink, $Zn_3(AsO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag beim Versetzen einer ammoniakalischen Zinkvitriollösung mit einer gesättigten Lösung von arseniger Säure bei Gegenwart von Chlorammonium (150).

Antimonsaures Zink. Das Salz fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Zinkvitriollösung mit antimonsaurem Kalium im Ueberschuss versetzt. Beim Erhitzen wird der Niederschlag amorph (151).

Kohlensaures Zink, $ZnCO_3$. Das neutrale Zinkcarbonat kommt als Mineral unter dem Namen Zinkspath oder Galmei in der Natur vor und ist eines der für die Gewinnung des Zinks wichtigsten Erze. Seine hauptsächlichsten Lagerstätten sind Altenberg bei Aachen, Tarnowitz in Oberschlesien, Wiesloch bei Baden, Matlock in England. Es krystallisirt rhomboëdrisch, isomorph dem Kalkspath, besitzt die Härte 5, das spec. Gew. 4·3 bis 4·5. Es enthält häufig geringe Mengen anderer Metalle, wie Eisen, Mangan, Calcium, besonders Cadmium. Oft ist ein Theil des Zinkcarbonates durch Eisencarbonat oder Mangancarbonat ersetzt. Die so entstehenden Mineralien Eisenzinkspath und Manganzinkspath fand MONHEIM in den Galmeigruben bei Aachen. Ferner tritt in der Natur als Begleiter des Galmeis mitunter noch ein basisches Zinkcarbonat, die Zinkblüthe auf, welche die Zusammensetzung $ZnCO_3 + 2Zn(OH)_2$ besitzt. Mit 1 Mol. Wasser findet sie sich bei Ramsberg in Westphalen.

Durch Fällen von Zinksalzlösungen mittelst kohlensaurer Alkalien erhält man nur basische Zinkcarbonate. Neutrales wasserhaltiges Zinkcarbonat gewann ROSE (152) durch Behandeln von Zinksulfatlösungen mit saurem, kohlensaurem Kalium in der Kälte. Es hat die Zusammensetzung $2ZnCO_3 + 3H_2O$, wird beim Auswaschen mit Wasser und Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu $4ZnCO_3 + 5H_2O$, bei 100° zu $4ZnCO_3 + H_2O$, bei 200° zu $5ZnCO_3 + H_2O$. Auch SCHINDLER hatte auf diese Weise bereits vorher das neutrale Salz erhalten (153). Durch längere Einwirkung von Zinksulfat auf kohlensaures Natrium bei 150° und darüber erhielt SENARMONT kohlensaures Zink als feines, weisses Pulver (154). Ueber die basischen Zinkcarbonate hat ROSE (154) Ausführliches mitgetheilt.

Aus concentrirten Lösungen gleicher molekularer Mengen von Zinksulfat und kohlensaurem Natrium bilden sich in der Kälte Niederschläge $2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2 + 4H_2O$, in der Hitze oder aus kalten verdünnten Lösungen $ZnCO_3Zn(OH)_2ZnO$. Die Zusammensetzung der Niederschläge ändert sich mit der Temperatur. Fällte ROSE Zinkvitriollösungen mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, so erhielt er bei niederer Temperatur $4ZnCO_3 7Zn(OH)_2 + 7H_2O$, das bei 100° zu $5ZnCO_3 9Zn(OH)_2$ wurde, in gelinder Wärme einen Niederschlag, der bei 100° zu $ZnCO_3Zn(OH)_2$ oder $CO_3(ZnOH)_2$ wurde. Nach LEFORT (155) hat der mit kohlensaurem Alkali aus Zinksulfatlösung beim Kochen gefällte Niederschlag die Zusammensetzung $3ZnCO_3 5Zn(OH)_2 + H_2O$ (156).

Thermochemische Untersuchungen über Bildungswärmen von Zinkcarbonat hat BERTHELOT (157) veröffentlicht.

Die basischen Zinkcarbonate sind in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Unter einem Druck von 4 bis 6 Atm. sind in 189 Thln. 1 Thl. neutrales Salz enthalten (158). Von wässrigem Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak werden sie aufgenommen und sind auch in kohlensaurem Natrium nicht ganz unlöslich (159).

Auf die Pflanzen wirkt Zinkcarbonat nicht giftig, da die übrigen Bodenbestandtheile seine Lösung verhindern (160).

Kohlensaures Zink wird als weisse Deckfarbe von HINSBERG (161) empfohlen und von ihm durch Fällen einer concentrirten Zinkvitriollösung mittelst Ammoniak unter dauerndem Einleiten von Kohlensäure erhalten.

Kohlensaures Zink-Ammoniak. Durch Eintröpfeln von Chlorzinklösung in Ammoniakflüssigkeit und nachherigen Zusatz von kohlensaurem Ammonium erhielt WÖHLER (162) dieses Doppelsalz in in Wasser unlöslichen sternförmig gruppirten Nadeln. FAVRE (163) erhielt das Salz $ZnCO_3NH_3$ aus einer Auflösung von Zinkcarbonat in Ammoniumcarbonat beim Verdunsten. Ein basisches Zinkammoncarbonat, $(ZnO)_3(NH_4OH)(CO_2)_2 + H_2O$, gewann KASSNER (164) beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch Ammoniumcarbonatlösung unter Anwendung einer Zinkanode. Es ist ein krystallinisches, weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Kohlensaures Zink-Natrium erhielt WÖHLER (165) durch Auflösen von Zink in einer kochenden Sodalösung in glänzenden, harten, in Wasser unlöslichen Tetraëdern und Octaëdern. Ein diesem Salz identisches, $3Na_2CO_3 + 8ZnCO_3 + 8H_2O$, will DEVILLE (166) durch Eintröpfeln von Chlorzinklösung in eine Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Natrium gewonnen haben.

Kohlensaures Zink-Kalium, $6ZnCO_34K_2CO_3 + 8H_2O$ (167). Dieses Salz erhielt DEVILLE (166) analog dem Natriumsalz.

Kieselsaures Zink. Ein Zinksilicat kommt wasserfrei in der Natur als das Mineral Willemit und Troostit vor. Es krystallisirt in rhomboëdrischen Formen, besitzt die Härte 5·5, das spec. Gew. 3·93 bis 4·2. Seine Zusammensetzung ist Zn_2SiO_4. Mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, findet sich das Salz als Kieselzinkerz (Galmei, Calamin, Hemimorphit) in rhombischen, ausgezeichnet hemimorphen Krystallen. Dieselben sind meist farblos und wasserhell, zeigen die Härte 5 und das spec. Gew. 3·35 bis 3·50. In hexagonalen Formen ist das wasserfreie Salz auch künstlich erhältlich. Durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zinkoxyd und durch Erhitzen von Fluorzink und Kieselsäure bis nahe zur Weissgluth gewann es DEVILLE (168) in hexagonalen Prismen. A. GORGEU glückte die Darstellung des Willemits durch Einwirkung von wasserhaltiger Kieselsäure auf ein geschmolzenes Gemisch von Zinksulfat und Alkalisulfat (169). Ein rhombisches, dem Mineral Enstatit, $MgSiO_3$, isomorphes Zinksilicat stellte H. TRAUBE (170) dar, indem er das aus Zinksulfatlösung durch Na_2SiO_3 gefällte amorphe Zinksilicat mit Borsäure auf sehr hohe Temperaturen erhitzte und die Schmelze mit Wasser auslaugte.

Fluorsiliciumzink, $ZnSiFl_6 + 6H_2O$. Man erhält das Salz durch starkes Einengen einer Lösung von Zinkoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure als farblose, hexagonale Krystalle, die in Wasser sich leicht lösen und das spec. Gew. 2·104 zeigen.

Titansaures Zink. Zinktitanate sind in grösserer Anzahl von verschiedener Zusammensetzung bekannt. Durch Schmelzen von Titansäure mit Zinkoxyd und Fluorzink und Erhitzen der Schmelze mit Wasser und dann mit concentrirter Schwefelsäure hinterbleiben schöne stahlgraue Nadeln der Zusammensetzung $3TiO_2ZnO$. Dieses Trititanat hat das spec. Gew. 4·92 bei 15°, ist in Wasser, Alkohol, Aether löslich, unschmelzbar vor dem Löthrohr und liefert beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust eine grünliche Masse (171). Durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Zink- und Kaliumsulfat wurden erhalten:

1. $TiO_2 \cdot 2ZnO$ (Verhältniss der drei Componenten in der Schmelze 2:15:15) bei heller Rothgluth. Schwarze, krystallinische Masse vom spec. Gew. 4·16 bei 20°.

2. TiO_23ZnO (Gemisch 1:5:1 bis 2) bei Dunkelrothgluth. Gelbes Krystallpulver vom spec. Gew. 3·83 bei 20°.

3. $TiO_2 \cdot ZnO$ (Gemisch 2:8:3) bei Hellrothgluth. Hellviolette, meist krystallinische Masse vom spec. Gew. 3·17 bei 20°.

4. $5TiO_2 4ZnO$ (Gemisch 3:12:1) bei Kirschrothgluth. Braune Blätter vom spec. Gew. 3·68 bei 19° (172).

Fluortitanzink, $ZnTiFl_6 + 6H_2O$. Ist isomorph dem Fluorsiliciumzink (173).

Borsaures Zink. Borax fällt aus kalten Zinksulfatlösungen ein weisses Salz, das unausgewaschen, nur zwischen Fliesspapier getrocknet, im wesentlichen das neutrale Borat darstellt. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser verliert es jedoch Borsäure und es hinterbleibt eine Verbindung der Zusammensetzung $9ZnO 4B_2O_3 \cdot 9H_2O$ (174). Büscher erhielt Zinkborat beim Eintragen von Zinkvitriollösung in warme, stark überschüssige Boraxlösung. Aus einer Auflösung dieses Borats in Ammoniak krystallisirt auf Zusatz einer Lösung von Borsäure in Ammoniak rhombisches, borsaures Zinkoxyd-Ammoniak, $ZnO 2B_2O_3 4NH_3 + 6H_2O$ (175). Mallard gewann durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Zinkoxyd ein triklines, sesquibasisches Borat, $2B_2O_3 3ZnO$ (176).

Ein Tetraborat, $4B_2O_3 ZnO + 12H_2O$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung von kohlensaurem Zink in bei 40° gesättigter Borsäurelösung. Erhitzt man die Lösung, so krystallisirt beim Erkalten aus ihr das Diborat, $2B_2O_3 ZnO \cdot 3H_2O$, aus dem schliesslich das neutrale Borat gewonnen werden kann. Dies Zinkborat löst sich in Ammoniak und liefert das hübsch krystallisirende Doppelsalz, $B_2O_3 ZnO 4[B_2O_3(NH_4)_2O] \cdot 5H_2O$ (177).

Vanadinsaures Zink, $V_2O_5 ZnO$. Orangerothe Prismen. Entstehen beim Zusammenschmelzen von Vanadinsäure mit Bromnatrium und Bromzink (178).

$V_2O_5 ZnO \cdot 2H_2O$, glänzende, hellgelbe Würfel oder Rhomboëder. Man erhält sie beim Kochen eines Gemenges von Zinkcarbonat mit Ammoniumvanadat (179).

Fluorniobsaures Zink, $ZnFl_2 NbOFl_3 + 6H_2O$, hexagonale Krystalle, erhalten durch Abdunsten einer Lösung von Zinkoxyd und Niobsäure in Flusssäure über Schwefelsäure (180).

$Zn_5H_5Fl_{30}Nb_3 + 28H_2O$. Krystallisirt beim Verdampfen einer Lösung von kohlensaurem Zink und Niobsäure in concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem zersetzt es sich (181).

Fluortantalzink, $ZnFl_2 TaFl_5 + 7H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Zinkoxyd und Tantalsäure in Flusssäure über Schwefelsäure in rhombischen, sehr hygroskopischen Tafeln aus (182).

Molybdänsaures Zink, $ZnMoO_4$. Mikroskopische Nadeln. Bildet sich beim Zusammenschmelzen von Natriummolybdat, Chlorzink und Kochsalz (183).

$ZnMo_3O_{10} + 10H_2O$, krystallisirt aus einer kochenden Lösung von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in wässriger Molybdänsäure beim freiwilligen Verdunsten.

$ZnMo_4O_{13} + 8H_2O$, scheidet sich als schwach blaugrün gefärbtes Salz bei starker Concentrirung obiger Lösung ab. Bei Rothglühhitze schmilzt es unter Zersetzung (184).

$MoO_2(OH)OZnOH$. Weisse, büschelförmig gruppirte, durchsichtige Nadeln, die bei längerem Digeriren des durch Fällen einer Zinksalzlösung mit molybdänsaurem Ammoniak entstehenden amorphen Niederschlages mit kochendem Wasser sich bilden (185).

Digerirt man Zinkoxyd mit ammoniakalischem Ammoniummolybdat, so erhält man seideglänzende Krystalle der Zusammensetzung $ZnMoO_4 2NH_3 + H_2O$ (186).

Molybdänoxyfluorzink, $ZnMoFl_4O_2 + 6H_2O$. Das Salz krystallisirt in hexagonalen Säulen beim Verdampfen einer Auflösung von Zinkoxyd oder -carbonat und Molybdänsäure in äquivalenten Mengen in Flusssäure. Es ist farblos, an trockner Luft haltbar; rasch erhitzt hinterlässt es reines Oxyd, langsam geröstet neutrales molybdänsaures Salz (187).

Zinkfluoroxyhypomolybdat, $MoOFl_3ZnFl_2 6H_2O$. Fügt man Zinkoxyd oder Fluorid zu einer vorher durch den elektrischen Strom reducirten fluorwasserstoffsauren Lösung von Molybdänsäure, so krystallisirt beim Eindampfen das Salz in hellblauen, glasgiänzenden Rhomboëdern aus, welche an feuchter Luft sich rasch dunkler färben und zerfliessen (188).

Wolframsaures Zink, $ZnWO_4$. Das neutrale Salz erhält man beim Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natrium, Chlorzink und Kochsalz und Auskochen der Schmelze in quadratischen Säulen mit Octaëderflächen (189). ZETTNOW hält sie für rhombisch (190).

$ZnW_4O_{13} + 10H_2O$. Metawolframsaures Zink. Aus metawolframsaurem Barium und Zinkvitriol (191).

$5ZnO 12WO_3 + 37H_2O$. Zinkparawolframat, weisse, unschmelzbare, beim Erhitzen gelb werdende Nadeln (192).

$6WO_3 2ZnO + 10H_2O$. Weisse, in Wasser fast unlösliche Nadeln aus einer heissen Lösung von $10WO_3 4Na_2O$ und Zinksulfat (193).

$10WO_3 4ZnO + 18H_2O$. Weisse, unlösliche Nadeln aus obiger Lösung, aber in der Kälte (193).

$22WO_3 9ZnO + 66H_2O$. Weisse Nadeln aus einer Lösung von $22WO_3 9Na_2O + 51H_2O$ und Zinkvitriol (193).

Ein Ammoniumdoppelsalz, $(NH_4)_2Zn_2W_7O_{24} + 13H_2O$, erhält man durch Fällen von Zinkvitriol mit wolframsaurem Ammonium, $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$, in weissen Nadeln, welche bei 100° 8 Mol. Wasser verlieren. In kochendem Wasser sind sie wenig löslich (194).

Borwolframsaures Zink, $9WO_3B_2O_3 2ZnO + 2H_2O$. Krystallisirt aus fast syrupförmiger Mutterlauge in einem Gewirr von Nadeln vom spec. Gew. 3·1 (195).

Chromsaures Zink. Fällt aus Zinkvitriollösung mit Kaliumdichromat als schöner, gelber Niederschlag, der im Kattundruck Anwendung findet. Das Zinkgelb des Handels ist ein basisches Zinkchromat, $ZnCrO_4 + Zn(OH)_2$ (196). Ein Salz $CrO_3 2ZnO \cdot 2H_2O$ entsteht als pulvriger, in Wasser etwas löslicher, gelber Niederschlag, wenn 3 Aeq. Zinkvitriol mit 1 Aeq. neutralem chromsaurem Kali gefällt werden. Ist das Kaliumchromat im Ueberschuss, so erhält man ein Salz, das nach dem Auskochen mit Wasser die Zusammensetzung $CrO_3 4ZnO + 3H_2O$ besitzt (197). Bei 270° verliert das Salz $3H_2O$, nimmt sie aber an feuchter Luft wieder auf (198).

$2(CrO_3 2ZnO) + 3H_2O$, gewinnt man aus basisch kohlensaurem Zinkoxyd und Chromsäure. Die gelben Krystalle, welche beim Verdampfen einer Lösung, die durch Digeriren von Zinkcarbonat mit viel überschüssiger, schwefelsäurehaltiger Chromsäure resultirt, erhalten werden, sind Zinkvitriol, in dem ein Theil des Zinksulfats durch chromsaures Zink vertreten ist (199).

$CrO_3ZnO_4NH_3 \cdot 3H_2O$. Dieses Doppelsalz erhielt L. BIELER (200) beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von basisch chromsaurem Zinkoxyd mit Alkohol und wiederholte Behandlung des zunächst entstehenden Niederschlages mit Ammoniak, Salmiak und Alkohol. Es bildet quadratische Krystalle, die an der Luft unter Ammoniakabgabe verwittern und zu einem gelben Pulver zerfallen.

$3CrO_32ZnO\,10NH_3 \cdot 10H_2O$, Nadeln (201).

Chromsaures Zink-Kalium (202). Vermischt man kalte Lösungen von Zinkvitriol und Kaliumchromat und lässt längere Zeit stehen, so scheidet sich ein gelbes Doppelsalz, $K_2O4ZnO3CrO_3 + 3H_2O$ (198) aus. Wird Zinkvitriollösung in einen sehr grossen Ueberschuss von Kaliumchromat langsam eingetragen, und der Niederschlag sofort bis zur Entfernung der Schwefelsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen, so zeigt er die Zusammensetzung $5ZnOK_2O4CrO_3 + 6H_2O$ (197).

Basisches Zinkchromit (203), $3ZnO2Cr_2O_3$. Violettschwarzes Pulver. Entsteht durch Einwirkung von Zinkchromat auf Zinkoxyd bei 440°, bei stärkerer Hitze geht es in $ZnOCr_2O_3$ nahezu ganz über.

$6ZnO5Cr_2O_3$. Röthlichbraunes Pulver. Entsteht aus Kaliumbichromat und Zinkoxyd bei Dunkelrothgluth.

Zinkpermanganat. Das Salz wurde dargestellt durch Umsetzung von übermangansaurem Silber mit Chlorzink (204), übermangansaurem Barium mit Zinkvitriol und aus Kaliumpermanganat und Zinksiliciumfluorid (205, 206). Es ist eine schwarzbraune, metallglänzende, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. Im Vacuum neben Phosphorsäureanhydrid zur Krystallisation gebracht, bildet es violettschwarze, lange Nadeln, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten, von denen 5 bei 100° unter theilweiser Zersetzung des Salzes entweichen. Ueber 100° erwärmt, entwickelt es lebhaft Sauerstoff, bei raschem, stärkerem Erhitzen stösst es rothe Dämpfe von Mangantrioxyd aus (207). In wässriger Lösung ist es beständig und haltbar. Es wird zu pharmaceutischen Zwecken verwendet. Uebermangansaures Zinkammoniak erhielt T. KLOBB (208), wenn er zu einer mit Ammoniak gesättigten Kaliumpermanganatlösung Zinknitrat hinzufügte.

Zink und Schwefel.*)

Schwefelzink, ZnS. Das Schwefelzink kommt in der Natur in zwei Formen als Mineral vor: als Zinkblende und als Wurtzit. Die Zinkblende krystallisirt

*) 1) SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 129. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1883, pag. 1000. 3) Zeitschr. analyt. Chem. 7, pag. 79; vergl. auch GEIGER u. REIMANN, Mag. Pharm. 31, pag. 178. 3a) FOUQUÉ u. LÉVY, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1882. 4) Compt. rend. 32, pag. 823. 5) Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 129. 6) DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 52, pag. 920. 7) SIDOT, Compt. rend. 62, pag. 999. 8) Chem. News 43, pag. 283; 44, pag. 73, 138, 191; 45, pag. 61; Compt. rend 93, pag. 387; Ber. d. D. chem. Ges. 1882, pag. 526. 9) Chem. News 63, pag. 88. 10) Compt. rend. 63, pag. 188. 11) Ibid. 62, pag. 1001. 12) CH. HENRY, Compt. rend. 115, pag. 505; 116, pag. 98. 13) Compt rend. 63, pag. 142. 14) C. WINSSINGER, Belg. Acad. Bull. (3) 15, pag. 390; P. DONNINI, Gazz. chim. 24 (1), pag. 219. 15) Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 1. 16) Ann. 81, pag. 1. 17) Compt. rend. 75, pag. 1276. 18) G. F. BECKER, SILL. Am. Journ. (3) 33, pag. 199. 19) Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 189. 20) DINGL. polyt. Journ. 197, pag. 334. 21) N. H. MORSE u J. WHITE jr., Amer. Chem. Journ. 11, pag. 348. 22) R. LORENZ, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 1501. 23) MAILFERT, Compt. rend. 94, pag. 860 u. 1186. 24) F. MEISSNER, D. R. P. Chem. Industrieztg. 1878, pag. 412. 25) EDGAR F. SMITH, Ber. d.

regulär und zwar tetraëdrisch-hemiëdrisch, sie ist sehr spröde, besitzt die Härte 3·5—4, das spec. Gew. 3·9—4·2. Die weisse, durchsichtige Blende, wie die von Franklin, hat die chemische Zusammensetzung ZnS, die dunkelgefärbten enthalten fast stets Schwefeleisen und führen dann verschiedene Namen. Die Blende dient, wie bereits oben erwähnt, hauptsächlich für die Darstellung des Zinks, mitunter auch für die von Zinkvitriol oder Schwefel. Der Wurtzit krystallisirt hexagonal, isomorph mit Greenockit. Er besitzt dieselbe Härte, das gleiche specifische Gewicht, wie die Blende, ist jedoch im Gegensatz zu letzterer in kalter oder concentrirter Salzsäure leicht löslich. Hauptfundorte sind Oruco in Bolivia, Przibram, Felsöbanja, Geroldseck bei Lahr.

Durch Zusammenschmelzen von Zink und Schwefel kann man Schwefelzink nicht erhalten, weil der Schwefel vor der Vereinigung der Elemente verdampft. Dagegen erhält man es unter Explosion beim raschen Erhitzen von Zinkspänen mit Zinnober oder mit mehrfach Schwefelkalium. Ferner bildet es sich beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, von Zinkoxyd im Schwefelwasserstoffstrom, von löslichen Zinksalzen mit einfach oder mehrfach Schwefelkalium im luftleeren Glasrohr (1). SPRING gewinnt es durch wiederholtes Zusammenpressen von Zink und Schwefel (2). Mittelst Schwefelwasserstoff wird es vollständig nur aus Zinksalzlösungen gefällt, welche frei von Mineralsäuren sind und am besten essigsaure Salze enthalten. Der hierbei erhaltene weisse, amorphe Niederschlag wird durch Mineralsäuren leicht wieder gelöst, während die krystallisirte Blende von diesen nur schwierig angegriffen wird. Beim Fällen von Zinksulfatlösung mit Schwefelammonium erhielt A. SOUCHAY ein Schwefelzink, das nach dem Trocknen im Exsiccator nach $3ZnS + 2H_2O$ zusammengesetzt war, bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wird es zu $2ZnS + H_2O$, bei 150° zu $4ZnS + H_2O$ (3). Man hat Schwefelzink auch künstlich in den natürlichen Krystallformen, insbesondere in den hexagonalen des Wurtzits, darzustellen vermocht (3a). DUROCHER (4) gewann solche Krystalle durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Dämpfe von Chlorzink in der Hitze, SÉNARMONT (5) durch Auflösen von Schwefelzink in erwärmtem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und Abkühlenlassen der Lösung. Aus amorphem Schwefelzink, das im Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt (6), aus Zinkoxyd, das im Schwefeldampf auf sehr hohe Temperaturen gebracht wird, (7), bildet sich auch hexagonales, dem Wurtzit analoges Zinksulfid. Dasselbe entsteht ferner beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Zinksulfat, Fluorcalcium

---

D. chem. Ges. 1890, pag. 2278. 26) RIVOT, BUDUNT u. DAGUIN, Ann. min. (5) 4, pag. 221; PELOUZE, Compt. rend. 37, pag. 835. 27) F. RASCHIG, Ber. d. D. chem. Ges. 1884, pag. 697. 28) E. FILHOL, u. J. MELLIES, Ann. chim. phys. (4) 22, pag. 58. 29) A. BAUMANN, Landw. Vers.-Stat. 31, pag. 1. 30) H. SCHIFF, Ann. 115, pag. 68. 31) SCHNEIDER. Journ. f. pr. Chem. (2) 7, pag. 214; POGG. Ann. 148, pag. 625. 32) Ber. d. D. chem. Ges. 1878, pag. 2044. 33) Wien. Monatsh. f. Chem. 10, pag. 807. 34) POGG. Ann. 1, pag. 59. 35) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 81, pag. 531. 36) Ibid. 83, pag. 749; Wien. Monatsh. f. Chem. 1881, 2, pag. 266. 37) J. MARGOTTET, Compt. rend. 84, pag. 1293. 38) Jahresber. Min. 1874, pag. 225. 39) Compt. rend. 105, pag. 277. 40) FRANKLAND, Phil. Mag. (4) 15, pag. 149; Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 35; Chem. Gazz. 1857, pag. 333. 41) Ber. d. D. chem. Ges. 1871, pag. 352. 42) Wien. Acad. Ber. 1849, pag. 301. 43) Bull. soc. chim. 1861, pag. 5; Chem. News 3, pag. 273. 44) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, pag. 129; Pharm. Journ. Trans. (3) 6, pag. 982. 45) N. Repert. Pharm. 18, pag. 290. 46) DINGL. polyt. Journ. 191, pag. 396. 47) Compt. rend. 76, pag. 283. 48) Ann. chim. phys. (4) 9, pag. 162. 49) Ann. 100, pag. 101; Inauguraldissert. Göttingen 1856. 50) POGG. Ann. 24, pag. 318.

und Schwefelbarium (6). T. L. PHIPSON erhielt durch Fällen von Zinksulfat mit Schwefelbarium Schwefelzink, das im Lichte sich schiefergrau färbte, welche Färbung im Dunkeln wieder verschwand. Er führte dies auf das Vorhandensein eines neuen Elementes Actinium zurück (8). Ein ähnliches Verhalten beobachtete John Cawley bei gewissen Schwefelzinkpigmenten (9). Durch Erhitzen von Zinksulfid in einem Strom von Stickstoffgas oder schwefliger Säure erhielt SIDOT (10) farblose, nach FRIEDEL (11) prismatische Krystalle von Schwefelzink, die dem Wurtzit analog waren, aber starke Phosphorescenz zeigten. Auch BECQUEREL erwähnt die Phosphorescenz des künstlich krystallisirten Schwefelzinks (13). Ein phosphorescirendes Schwefelzink lässt sich bereiten, wenn man aus einer ammoniakalischen Chlorzinklösung Zinksulfid mittelst Schwefelwasserstoff ausfällt, gut auswäscht, trocknet und dann zur Weissgluth im Thontiegel erhitzt. Die Lichtintensität und das Lichtemissionsgesetz des Sulfids hat man festgestellt und phosphorescirendes Schwefelzink als photometrisches Urmaass empfohlen (12). Fällt man ammoniakalische Zinklösungen mit Schwefelwasserstoff, so fällt Schwefelzink aus, das mit reinem Wasser colloïdale, opalisirende Lösungen giebt, aus denen durch Zusatz von Salzen oder durch Kochen gewöhnliches Schwefelzink wieder gefällt wird (14). Die Bildungswärme des Schwefelzinks beträgt nach THOMSON (15) für Zn, S, nH_2O 41·550 cal. Die cubische Ausdehnung fand KOPP (16) für 1° zu 0·000036. Zinksulfid löst sich leicht in wässriger, schwefliger Säure unter Bildung von Hyposulfit, Schwefel und Schwefelwasserstoff, während Schwefelsäure bei Luftabschluss hierbei nicht auftritt (17). In Schwefelnatrium ist es wenig, leicht in Natriumsulfhydrat löslich (18). Durch Wasser wird Schwefelzink nach DE CLERMONT und J. FROMMEL (19) nicht zersetzt, während A. WAGNER (20) gegenteilige Beobachtungen machte.

Reines Zinksulfid verflüchtigt sich weder im Vacuum noch dissociirt es. Diese Erscheinungen treten erst ein, wenn man eine Mischung von Sulfid und Metall erhitzt (21). Auch beim Erhitzen des amorphen Sulfids mit Salmiak, wobei stark lichtbrechende Krytalle von Zinksulfid entstehen, findet Sublimation statt, indem Zinksulfid und Salmiak sich zunächst zu Chlorzink und Schwefelammonium umsetzen, die letzten beiden aber so auf einander wirken, dass neben Ammoniak und Salzsäure wieder Schwefelzink sich bildet (22). Durch Rösten, durch Schmelzen mit Salpeter wird Zinksulfid völlig oxydirt; durch Ozon geht es in Zinksulfat über (23), durch überhitzten Wasserdampf wird es in weissglühenden Muffeln unter Schwefelwasserstoffentwicklung in basisches Zinksulfid verwandelt (24). Mittelst elektrischen Stromes von 1 Ampère, der durch das geschmolzene Schwefelzink geleitet wird, kann es zu neutralem Zinksulfat oxydirt werden (25). Von heisser Kalilauge und Chlor wird es in Schwefelsäure und Zinkoxyd verwandelt, welches letztere bei Vorhandensein genügender Mengen von Chlor sich löst (26). Mit Lösungen von Kupferchlorür und -chlorid setzt es sich zu Chlorzink und Kupfersulfür resp. Kupfersulfid um (27). Erhitzt man es mit trocknem Jod oder lässt trocknes Jod auf in Wasser oder Alkohol suspendirtes Sulfid einwirken, so bildet sich neben wenig Zinksulfat Zinkjodid (28).

Zinksulfid ist den Pflanzen nicht schädlich, da es durch die kohlensäurehaltigen Wässer des Bodens in Zinkcarbonat (s. d.) übergeführt wird (29).

Fünffach Schwefelzink, ZnS_5 (30). Dasselbe entsteht durch Fällen eines neutralen Zinksalzes mit fünffach Schwefelkalium als weisser Niederschlag, der über concentrirter Schwefelsäure getrocknet strohgelb wird. In Säuren löst es sich unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung. Beim

Erhitzen entweicht Schwefel und es hinterbleibt Schwefelzink, ZnS. Aehnlich verhält sich dreifach Schwefelkalium gegen Zinksalze.

Schmilzt man 1 Thl. Schwefelzink mit 24 Thln. Kaliumcarbonat und 24 Thln. Schwefel bei heller Rothgluth zusammen, so entstehen rhombische, äusserst luft- und wasserbeständige Blättchen, K_2S3ZnS. Durch sehr verdünnte Säuren schon werden sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. In Wasser suspendirt und mit Silbernitrat oder Kupfernitrat behandelt, gehen sie in Ag_2S3ZnS und CuS3ZnS über. Schwefelnatrium giebt mit Zinksulfid die Verbindung Na_2S3ZnS, die weniger beständig und schön krystallisirt ist, als die Kaliumverbindung (31).

Zinksulfhydrat. Das Zinksulfhydrat, dessen Existenz THOMSON (32) auf Grund thermochemischer Beobachtungen annimmt, ist nach VICTOR VON ZOTTA (33) so unbeständig, dass sein Nachweis kaum gelingt. Bringt man Zinksulfatlösungen mit Natriumsulfhydratlösungen zusammen, so entweicht bald Schwefelwasserstoff und es fällt eine nahezu der Formel $Zn_3H_2S_4$ entsprechende Verbindung aus, die beim Kochen in Schwefelzink übergeht.

Zinkoxysulfid, ZnOZnS. Dureh Erhitzen von trocknem Zinksulfat im Wasserstoffgas erhielt ARFVEDSON das strohgelbe Oxysulfid (34).

Ein Zinkoxysulfid der Zusammensetzung 4ZnSZnO kommt in der Natur als das Mineral Voltzin vor. Es tritt in gelbrothen, grünlichen und braunen kleinen Halbkugeln auf, die die Härte 4·5 und das specifische Gewicht 3·5—3·8 besitzen. In Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Es findet sich in der Auvergne und bei Joachimsthal.

Zinksulfochromit, $ZnCr_2S_4$. Dasselbe erhielt GRÖGER durch Erhitzen von mit Zinkoxyd gemischtem Zinkchromit mit Schwefel im Wasserstoffstrom und Schwefeldampf (35), ferner auch durch Eintragen von Natriumsulfochromit $Na_2Cr_2S_4$ in luftfrei gekochte Zinkchloridlösung bei einstündigem Erhitzen (36). Es stellt ein dunkelbraunviolettes Pulver dar, das beim Erhitzen in graugrünes Zinkchromit übergeht.

Zink und Selen.

Selenzink, ZnSe. Durch Zusammenschmelzen von Zink und Selen ist es nicht erhältlich, Es bildet sich nach BERZELIUS als gelbe Masse unter Explosion, wenn man Zink in Selendampf erhitzt. Beim Fällen von wässrigem Selenkalium mit Zinksalzen entsteht blassrothes, wahrscheinlich wasserhaltiges Selenzink. Glüht man Zink im Selenwasserstoffgas und erhitzt das gebildete Selenzink in rothglühendem Porcellanrohr unter langsamen Durchleiten von Wasserstoffgas, so sublimirt das Selenzink in röthlichgelben, regulären Krystallen vom specifischen Gewicht 5·40 (37).

Ein von BURKART beschriebenes weisses Selenwismuthzink ist nach FRENZEL nur ein zinkfreier Selenwismuthglanz (38).

Zink und Tellur.

Tellurzink, ZnTe. Durch Zusammenschmelzen von Zink und Tellur und Sublimation im Wasserstoffstrom erhielt es MARGOTTET (37) in grossen, rubinrothen, regulären Krystallen vom specifischen Gewicht 6·34. Ch. FABRE stellte es durch Erhitzen von Zink im Tellurdampf dar und bestimmte seine Bildungswärme Zn, Te zu 37220 cal. (39).

Zink und Stickstoff.

Stickstoffzink oder Zinknitrid, Zn_3N_2. Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, so bildet sich unter Entwicklung

von Aethan Zinkamid $Zn(NH_2)_2$, als weisser, amorpher, in Aether unlöslicher Körper, der durch Wasser in Zinkhydroxyd und Ammoniak zerlegt wird. Bei 200° ist er noch beständig, bei Rothgluth jedoch entweicht Ammoniak und es hinterbleibt Zinknitrid, Zn_3N_2, als graues Pulver. Das Zinknitrid, in der Hitze sehr beständig, reagirt mit Wasser äusserst heftig und zerfällt hierbei in Zinkhydroxyd und Ammoniak (40).

Zink und Phosphor.

Phosphorwasserstoff-Zink, $Zn_2H_2P_2$. Dieses Zinkhydrophosphid erhielten E. DRECHSEL und FINKELSTEIN (41) durch Einleiten von trocknem Phosphorwasserstoff in eine stark abgekühlte ätherische Lösung von Zinkoxyd als weissen, an feuchter Luft sich rasch unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzenden Körper. Durch Erhitzen von Zinkpulver im Phosphordampf erhielten SCHRÖTER (42) und VIGIER (43) Zn_3P_2 als graue Masse vom spec. Gew. 4·76. Sie ist luftbeständig, schwerer schmelzbar als Zink und geht bei hoher Temperatur in phosphorsaures Zink über. Von Säuren wird sie unter Entwicklung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Dasselbe Phosphorzink gewann VIGIER (44) auch, wenn er destillirtes Zink bis nahe an seinen Siedepunkt im Wasserstoffgas erhitzte und dann letzteres mit Phosphordampf gemischt darüber leitete. Er verwendete dieses Phosphorzink auch zu pharmaceutischen Zwecken. PROUST (45) leitet zur Darstellung von Phosphorzink Phosphorwasserstoff im Stickstoffstrom über glühendes Zink, H. SCHWARZE (46) erhitzt zu diesem Zwecke Zinkstaub mit amorphem Phosphor im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom. B. RENAULT gewann bei der Einwirkung von Phosphordampf auf zur Rothgluth erhitztes Zink, Zinkoxyd oder Zinkcarbonat neben Zn_3P_2 noch eine Verbindung ZnP_2 in gelbbraunen bis gelbrothen beim Erhitzen roth werdenden Krystallnadeln (47). Derselbe hat durch Erhitzen einer Mischung von 1 Aequ. phosphorsaurer Magnesia, 2 Aequ. Schwefelzink und 7 Aequ. Kohle bis zur Weissgluth bei der Destillation neben krystallisirtem Zn_3P_2 noch verschiedene anders zusammengesetzte Zinkphosphorverbindungen erhalten, auch orangerothe Oxyphosphüre, die jedoch VIGIER für mit Phosphor verunreinigtes Zinkphosphit hält (48). Durch sehr starkes Erhitzen von metaphosphorsaurem Natrium mit Zinkspänen in einer Glasretorte sublimiren nach H. HVOSLEF (49) wollige, gelbrothe Kryställchen, die luft- und säurebeständig sind, an der Luft mit weiss leuchtender Flamme verbrennen, ohne Luftzutritt beim Erhitzen schwarz werden, dann beim Erkalten jedoch ihre rothe Färbung wieder erhalten. Ausser dem Sublimat waren noch metallglänzende, röthlichgraue Blättchen entstanden, die man der schwarzen Schmelze durch Auskochen mit Salzsäure entziehen konnte. Dieselben wurden auch erhalten beim Erhitzen von wasserfreiem Chlorzink mit Phosphorbarium und nachherigem Behandeln des Produkts mit Salzsäure. Sie bestehen aus 51.5§ Zink und 48·5§ Phosphor. Sie sind also ZnP_2. Beim Erhitzen geben sie Phosphor ab.

Wird Zinkoxyd im Phosphorwasserstoffgasstrom geglüht, so entsteht ein grauschwarzes, pulvriges, in Salzsäure unlösliches, metallglänzendes Phosphorzink, wie es ROSE (50) auf gleichem Wege nur unter Anwendung von Chlorzink erhielt.

Phosphor-Zink-Kupfer. Diese Verbindung, welche 77·55§ Kupfer, 7·59§ Zink und 14·86§ Phosphor enthält, wird gewonnen, wenn Messing mit wasserfreier Phosphorsäure und Kohlenpulver unter einer Boraxdecke geschmolzen wird. Sie stellt einen bläulich-weissen, spröden Regulus dar.

Analytisches Verhalten.*)

1. Erkennung der Zinkverbindungen.

a) Die Zinksalze sind im Allgemeinen farblos oder weiss. Die in Wasser löslichen, neutralen Salze röthen Lackmus. Sie sind mit Ausnahme des Sulfates, soweit sie flüchtige Säuren enthalten, beim Erhitzen leicht zersetzlich.

b) Kali- und Natronhydrat fällen aus Zinksalzlösungen einen weissen, gallertartigen Niederschlag von Zinkhydroxyd, der sich im Ueberschuss der Fällungsmittel wieder löst. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so scheidet sich beim Kochen wieder Zinkoxydhydrat ab. Chlorammonium löst den Niederschlag.

c) Ammoniak fällt Zinkoxydhydrat, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Ammonsalze verhindern den Niederschlag.

d) Kohlensaures Natrium fällt basisch kohlensaures Zinkoxyd, das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Viel Ammonsalz beeinträchtigt die Fällung, ebenso organische nicht flüchtige Säuren. Zucker ist ohne Einfluss.

e) Gegen kohlensaures Ammonium verhalten sich Zinksalzlösungen wie gegen Natriumcarbonat, nur löst sich der entstehende Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels.

f) Bariumcarbonat fällt in der Kälte nur Zinksulfatlösung.

g) Schwefelwasserstoff fällt Zink nur aus neutralen oder schwache Säuren enthaltenden Lösungen vollständig als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink aus. Am besten gelingt die Fällung bei Gegenwart von Ameisensäure, Essigsäure und neutralen Salzen dieser Säuren sowie von Rhodanammonium. Aus Lösungen, die starke Mineralsäuren enthalten, wird das Zink mittelst Schwefelwasserstoff nur unvollständig, wenn die Säure in genügender Menge vorhanden ist, überhaupt nicht gefällt.

h) Ebenso verhält sich Schwefelammonium Zinksalzlösungen gegenüber.

i) Ferrocyankalium fällt weisses, in Salzsäure schwer lösliches Ferrocyanzink.

k) Ferricyankalium fällt gelbbraunes Ferricyanzink, das in Salzsäure und Ammoniak leicht löslich ist.

---

*) 1) WHEELER u. LUEDKING, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, pag. 604. 2) H. N. WARREN, Chem. News 60, pag. 187; 61, pag. 136. 3) FRESENIUS, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, pag. 250 ff, 4) W. HAMPE, Chem. Ztg. 9, pag. 543; P. v. BERG, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886, pag. 512. 5) A. CLASSEN, Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 1315; C. LUCKOW, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1887, pag. 9. 6) Ibid. 25, pag. 25. 7) G. LÖSEKANN u. TH. MEYER, Chem. Ztg. 1886, pag. 729. 8) DONATH u. HATTEMANN, Chem. Ztg. 1890, pag. 323; BLUM, Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, pag. 519; 29, pag. 271; 30, pag. 60. 9) P. v. BERG, Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, pag. 23. 10) Compt. rend. 103, pag. 1013. 11) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1878, pag. 465. 12) H. BEHRENS, ibid. 1891, pag. 142. 13) A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1892, 3. Aufl., pag. 71. 13a) Journ. f. pr. Chem. (2) 24, pag. 193. 14) Chem. Ztg. 1894, pag. 1121 u. 1354. 15) Chem. News 53, pag. 209. 15a) Zeitschr. f. anlyt. Chem. 28, pag. 581. 16) Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 2753. 17) Elektrochem. Zeitschr. 1894, pag. 6; Monatsh. f. Chem. 14, pag. 536. 18) Chem. Ztg. 9, pag. 338. 19) CL. ZIMMERMANN, Ann. 199, pag. 1. 20) W. HAMPE, Chem. Ztg. 9, pag. 543. 21) F. W. SCHMIDT, Ber. d. D. chem. Ges. 1894, pag. 233. 22) PAUL JANNASCH u. R. NIEDERHOFHEIM, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3945. 23) W. DIEHL, Jahresber. d. Chem. 1883, pag. 1567; J. BARLOW, ibid. 1886, pag. 1935; ED. DONATH u. R. JELLER, Chem. Ztg. 1891, pag. 1085; Dies., Repert. d. analyt. Chem. 1887, pag. 36: P. JANNASCH u. MAX GREGORY, Journ. f. pr. Chem. 1891,

l) Oxalsaures Ammonium oder Kalium fällt aus neutralen oder schwach sauren Zinksalzlösungen oxalsaures Zink, das in Essigsäure unlöslich ist.

m) Zinksalze mit Natriumcarbonat auf Kohle der Reductionsflamme ausgesetzt, geben in der Hitze einen gelben, beim Erkalten weisswerdenden Beschlag von Zinkoxyd.

n) Erhitzt man Zinkoxyd oder ein Zinksalz, nachdem man es mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet hat, in der Löthrohrflamme, so erhält man eine zeisiggrüne Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul.

o) Erhitzt man ein Gemisch eines Zinksalzes mit Jodschwefel in dem oxydirenden Theil der Löthrohrflamme, so erhält man auf einer Gypsunterlage *(Plaster of Paris)*, die angerusst ist, einen weissen, sehr flüchtigen Beschlag (1).

2. Quantitative Bestimmung des Zinks und seine Trennung von den andern Metallen (3).

a) Bestimmung als metallisches Zink. Aus Lösungen, in denen sich Zink als Acetat vorfindet, wird es durch Magnesium quantitativ ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es als Metall gewogen (2).

b) Bestimmung als Zinkoxyd.

α) Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd. Die Auflösung des Zinksalzes wird fast bis zum Kochen erhitzt, und langsam kohlensaures Natrium hinzugetropft, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Die Fällung gelingt nur vollständig, wenn etwa vorhandene Ammonsalze durch Kochen vorher vertrieben sind. Sind solche in grosser Menge vorhanden, so fällt man das Zink besser als Schwefelzink. Das ausgefällte Zinkcarbonat wird aufs Filter gebracht, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und dann möglichst getrennt vom Filter geglüht, das Filter wird unter Zusatz von salpetersaurem Ammon eingeäschert und geglüht, um eine Reduction des anhaftenden Zinkcarbonats zu metallischem Zink zu verhüten. Beim Glühen geht alles Carbonat in Zinkoxyd über und wird als solches gewogen.

β) durch Fällung als Schwefelzink. Die Zinksalzlösung wird durch Ammoniak nach Zusatz von Chlorammonium eben alkalisch gemacht und mit farblosem oder schwach gelblichem Schwefelammonium versetzt, worauf der

pag. 402; P. Jannasch u. Franzek, Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 3204; E. Hintz u. H. Weber, Zeitschr. f. quantit. Analyse 1892, pag. 69; Carnot, Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, pag. 337. 24) Compt. rend. 94, pag. 961; 108, pag. 236. 25) Ders., ebendas. 108, pag. 450. 26) Chem. News 50, pag. 151. 27) Ber. d. D. chem. Ges. 1889, pag. 3259. 28) Repert. analyt. Chem. 6, pag. 275. 29) Compt. rend. 110, pag. 1196. 30) Thomas Bacley, Journ. Soc. Chem. Industry 6, pag. 499. 31) Thomas Moore, Chem. News 57, pag. 125; Ad. Carnot, Compt. rend. 102, pag. 678; C. Reinhardt, Chem. Ztg. 10, pag. 323, 357, 372; Thom. B. Osborne, Am. Chem. Journ. 11, pag. 149; A. Classen, Ber. d. D. chem. Ges. 1877, pag. 1316; 1879, pag. 1015; Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, pag. 373; Oscar C. F. Cartes, Chem. News 47, pag. 273. 32) Ad. Carnot; 102, pag. 621; W. Minor, Chem. Ztg. 1890, pag. 439; Clarke u. Hutchinson, Chem. News 41, pag. 28. 83) Bull. soc. chim. 35, pag. 594. 34) Ber. d. D. chem. Ges. 1894, pag. 2227. 35) A. Classen, ibid. 17, pag. 2467. 36) Eliasberg u. Classen, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1885, pag. 548. 37) Am. chem. Journ. 12, pag. 329. 38) Ibid. 11, pag. 352; 12, pag. 104. 39) Bull. soc. chim. 34, pag. 18. 40) A. Classen, Ber. d. D. chem. Ges. 1881, pag. 2781; ibid. 1884, pag. 2482. 41) Elektrochem. Zeitschr. 1894, pag. 6. 42) Ber. d. D. chem. Ges. 1891, pag. 2178. 43) Smith u. Moyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, pag. 267; Basse u. Selve, Altena, D. R.-P. 64251, Kl. 40.

Kolben, bis zum Rand mit Wasser angefüllt, verstopft und einen Tag etwa an warmem Orte sich überlassen wird. Alsdann wird decantirt und filtrirt. Das weisse, wasserhaltige Schwefelzink wird mit Salmiak und Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Hierauf wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst und nach freiwilligem Verdunsten des Schwefelwasserstoffs die Chlorzinklösung nach α) mit kohlensaurem Natron gefällt und das Zink als Zinkoxyd gewogen. Auch aus saurer Lösung gelingt eine vollständige Fallung des Zinks mittelst Schwefelwasserstoffs, wenn dieselbe nur Essigsäure oder Ameisensäure (4) enthält.

γ) Durch Fällung als oxalsaures Zink. Eine concentrirte, möglichst neutrale Auflösung eines Zinksalzes wird mit einer concentrirten Auflösung von neutralem, oxalsaurem Kalium versetzt und so lange coucentrirte Essigsäure hinzugesetzt als noch Fällung stattfindet. Das oxalsaure Zink wird mit Essigsäure, die mit der Hälfte 50 proc. Alkohol verdünnt ist, ausgewaschen, geglüht und als Zinkoxyd gewogen (5).

δ) Durch Glühen. Auf diesem Wege können nur Salze mit unorganischen, flüchtigen Sauerstoffsäuren, mit sicherem Erfolg eigentlich nur kohlensaures und salpetersaures Zinkoxyd behandelt werden. Man erhitzt die Salze im bedeckten Platintiegel und sucht jede Reduction zu vermeiden.

c) Bestimmung als Schwefelzink. Die Fällung geschieht wie unter α, β, nur wäscht man nicht mit chlorammoniumhaltigem, sondern mit salpetersaures Ammonium enthaltendem Schwefelammoniumwasser den Niederschlag aus. Das Glühen des Niederschlags erfolgt im Wasserstoffstrom im Rose'schen Tiegel, welchen man mit reinem Schwefelpulver beschickt hat. Nach L. Marquardt (6) bleibt trotz alledem dem Schwefelzink hierbei etwas Zinkoxyd beigemengt. Fällt man Zink durch Schwefelwasserstoff aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung (19) bei 70° oder aus ameisensaurer (20) Lösung als Schwefelzink, so kann letzteres durch Glühen in reines Zinkoxyd übergeführt werden, wenn man es zuvor mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid behandelt (21)

d) Bestimmung als pyrophosphorsaures Zink. Eine mit Ammoniumhydroxyd genau neutralisirte Lösung von Zink in Salzsäure oder Schwefelsäure liefert beim Versetzen mit Binatriumphosphatlösung einen weissen Niederschlag von Zinkammoniumphosphat, welches durch Glühen in pyrophosphorsaures Zink übergeführt und als solches gewogen wird (7).

e) Bestimmung des Zinks auf maassanalytischem Wege.

α) Bestimmung mit Schwefelnatrium (bereits oben unter »Probiren der Erze« besprochen).

β) Bestimmung mit Ferrocyankalium (an gleicher Stelle bereits oben besprochen). Vergl. noch Donath und Hattensaur und Blum (8).

γ) Bestimmung nach Mann unter Anwendung von Chlorsilber (an gleicher Stelle bereits oben besprochen).

δ) Jodometrische Bestimmung. Frisch gefälltes Schwefelzink wird durch eine Jodlösung bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure sehr rasch gelöst, wobei sich Chlorzink bildet, während der gleichzeitig frei werdende Schwefelwasserstoff durch das Jod unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefelabscheidung zerlegt wird. Das freie überschüssige Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung titrirt (9).

ε) Bestimmung durch Kupfer. Diese Methode wird von Frédéric Weil (10) für die Analyse des Zinkstaubs empfohlen. Sie beruht darauf, dass man in einer Kupferchloridlösung von bekanntem Metallgehalt Kupfer mittelst

einer abgewogenen Menge Zinkstaub ausfällt und die Menge des in Lösung verbliebenen Kupfers durch Titration mit Zinnchlorür in einem aliquoten Teil der Lösung ermittelt.

Nach R. FRESENIUS (11) wird der Werth des Zinkstaubes am besten nach der Wasserstoffmenge beurtheilt, die er mit Säuren entwickelt. Der Wasserstoff wird in geeigneten Apparaten aufgefangen und bestimmt.

f) Bestimmung auf mikrochemischem Wege (12).

g) Bestimmung auf elektrolytischem Wege. Die von A. CLASSEN ausgearbeitete Methode ist folgende (13):

Das zu analysirende Zinksalz wird mittelst Ammoniumoxalat in Zinkammoniumoxalat übergeführt. Die wässrige Lösung dieses Salzes wird in eine gewogene Platinschale von 9 Centim. Durchmesser und 4·2 Centim. Tiefe gebracht, welche mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle in Verbindung steht, während eine in diese Schale tauchende Platinschale von 5 Centim. Durchmesser und 2 Centim. Tiefe die Zuführung des positiven Stromes trägt. Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einem 5—6 Cbcm. Knallgas in der Minute entsprechenden Strom elektrolysirt und das Ende der Zersetzung mit Ferrocyankalium unter Erwärmen ermittelt. Das sich ausscheidende, blauweisse Zink haftet fest auf der die Kathode bildenden Platinschale. Letztere wird von der Flüssigkeit befreit, mit Wasser und Alkohol ausgespült. bei 80 bis 90° getrocknet und gewogen. Ihre Gewichtsdifferenz gegen früher ergiebt die Menge des vorhandenen Zinks. Die Resultate sollen äusserst genau sein.

Da das reducirte Zink so fest auf der Platinschale haftet, dass es selbst durch Erwärmen mit Säuren nicht gelöst werden kann, ohne dass ein dunkler Ueberzug von Platinschwarz resultirt, empfiehlt es sich, eine Platinschale, auf der man vor dem Tariren eine Schicht von Kupfer, Zinn oder am besten von Silber niedergeschlagen hat, als Kathode anzuwenden.

REINHARDT und IHLE ziehen die Anwendung oxalsauren Kaliums der des Ammonsalzes vor (13a). Die treffliche Resultate liefernde Methode von RICHE, sowie die von BEILSTEIN und JAWEIN, von PARODI und MASCAZZINI angewendeten Verfahren sind bereits bei »Probiren der Zinkerze« oben besprochen worden. F. RÜDORFF giebt für die Ausführung der RICHE'schen Methode folgende Vorschrift:

Man fügt zur Zinksulfatlösung, die allein hierbei angewendet werden kann und die höchstens 0·25 Grm. Zink enthalten darf, 20 ccm. einer 25 proc. Lösung von Natriumacetat und etwa 3 Tropfen 50 proc. Essigsäure und elektrolysirt nach geeigneter Verdünnung der Lösung in einer mit Kupferüberzug versehenen Platinschale mit einem von 5 bis 6 Meidinger Elementen gelieferten Strom.

H. THOMÄLAEN hat die RÜDORFF'sche Vorschrift jüngst einer Prüfung unterzogen (14).

THOMAS MOORE (15) fällt eine Zinklösung mit phosphorsaurem Natrium, löst den Niederschlag mit Cyankalium und versetzt im Ueberschuss mit kohlensaurem Ammonium. Diese Lösung elektrolysirt er bei 80° und einer Stromstärke entsprechend 1000 Cbcm. Knallgas in der Stunde unter Anwendung einer silberplattirten Kathode. A. BRAND scheidet das Zink aus der mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss versetzten Lösung ab (15a). Versuche über die Abscheidung des Zinks als Amalgam sind schon von LUCKOW (18) gemacht worden. G. VORTMANN elektrolysirte zu diesem Zwecke entweder die Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes oder eine Weinsäure und Ammoniak im Ueberschuss enthaltende Lösung und (16) erzielte hiermit gute, jedoch keinen praktischen Vortheil bietende Resultate. Neuerdings bestimmte derselbe das Zink durch Elektro-

lysiren einer Alkalitartrat und Natronlauge enthaltenden Lösung unter Anwendung einer Platin- oder Silberscheibe als Kathode. Die Stromstärke für 100 Quadratcentim. Elektrodenfläche betrug hierbei $ND_{100} = 0{\cdot}3 - 0{\cdot}6$ Ampère (17).

Die Trennung des Zinks von den andern Metallen geschieht entweder (1) durch Fällungsmethoden mit gewissen chemischen Reagentien oder (2) auf elektrolytischem Wege.

1. Aus Lösungen, welche eine freie, stärkere Säure enthalten, wird Zink mittelst Schwefelwasserstoffs nicht oder unvollkommen gefällt, jedoch vollständig ans alkalischen Lösungen oder bei Anwendung eines alkalischen Schwefelmetalls als Fällungsmittel. Aehnlich verhalten sich von den häufiger vorkommenden Metallen Mangan, Nickel, Kobalt und Eisen, die neben Schwefelzink als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden.

Zur Trennung vom Mangan wird der Niederschlag von Sulfiden mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, von der nur Schwefelmangan gelöst wird. Aus einer Kali-alkalischen Lösung der Doppelcyanüre kann das Mangan mittelst Wasserstoffsuperoxyd als Manganhyperoxydhydrat gefällt werden, während Zink in Lösung bleibt (22). Diese Methode ist vielfach modificirt worden (23).

Zur Trennung von Nickel und Kobalt wird der mit Schwefelammonium erzeugte Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich nur Schwefelzink löst. H. Baubigny (24) trennt auch Zink von Nickel durch Fällen mit Schwefelwasserstoff aus 10 proc. Essigsäurelösung, wobei nur Zink gefällt wird. Die Trennung von Kobalt soll hierbei nicht immer vollkommen gelingen (25). Thomas Moore (26) schlägt Nickel und Zink als Sulfide mittelst Schwefelammonium nieder, löst die Sulfide in Cyankalium, setzt zur Lösung Natriumacetat, säuert mit Essigsäure an und fällt dann Zink nickelfrei bei Siedehitze als Sulfid. H. Alt und J. Schulze (27) trennen Zink von Nickel durch Schwefelwasserstoff in Bernsteinsäurelösung. Von Nickel und Mangan lässt sich Zink durch Fällen mit Schwefelwasserstoff aus einer heissen, freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung trennen (30). Aus einer Lösung, die Zink und Eisen enthält, fällt man letzteres entweder unter Salmiakzusatz mit Ammoniak oder besser mit kohlensaurem Baryt. Auch durch Kochen der neutralen Lösung mit essigsaurem Natron oder mit kohlensaurem Ammon unter Salmiakzusatz scheidet sich nur das Eisen als basisches Oxydsalz aus. S. Bein (28) empfiehlt die Trennung unter Zusatz von bernsteinsaurem Natrium, wobei nur Eisen gefällt wird. Nach J. Riban wird bei Anwesenheit von Alkalihyposulfit nur Zink durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, während Eisen und Mangan in Lösung bleiben (29).

Zur gleichzeitigen Trennung des Zinks von Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt soll es sich empfehlen, in heisser, ameisensaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zink allein auszufällen (4). Auch bei Gegenwart von Rhodanammonium fällt mit Schwefelwasserstoff bei 70° nur Zink (19). Für einige andre Methoden sei hier nur auf die Literatur verwiesen (31).

Zur Trennung des Zinks von Cadmium sind, abgesehen von der üblichen Methode mit Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung, verschiedene Vorschläge gemacht worden (32). Kupferschläger scheidet das Cadmium aus der Lösung der beiden Salze durch blankes Zinkblech aus (33).

P. Jannasch und E. Rose trennen Wismuth von Zink mittelst Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (34). Es fällt hierbei nur Wismuth als Wismuthhyperoxydhydrat.

Die elektrolytische Trennung des Zinks von denjenigen Metallen, mit denen zusammen es in den Erzen vorkommt, ist bereits oben bei »Probiren der Erze« in der Hauptsache besprochen worden.

Die Trennung des Zinks von Kupfer und Cadmium gelingt bei Gegenwart freier Salpetersäure durch Elektrolysiren der Lösungen der oxalsauren Doppelsalze. Kupfer fällt zuerst bei dem schwächsten Strom aus, doch muss dann bald nach vollständiger Abscheidung des Kupfers der Strom unterbrochen werden, damit sich nicht Zink auf dem Kupfer auszuscheiden beginnt (35). Aus der erwärmten Lösung der Doppeloxalate wird durch einen Strom von 0·1 bis 0·15 Cbcm. Knallgas in der Minute nur Cadmium, kein Zink ausgeschieden (36). EDGAR F. SMITH und K. FRANKEL trennen Kupfer von Zink in phosphorsaurer Lösung (37), Cadmium und Zink (38) aus der Lösung der Kaliumdoppelcyanide. Eine andre elektrolytische Trennung giebt A. YVER an (39). Von Mangan und Chrom wird Zink leicht durch Elektrolysiren der Doppeloxalatlösungen geschieden (40). VORTMANN (41) elektrolysirt eine mit Kaliumtartrat und Natronlauge versetzte Eisen-Zink- resp. Kobalt-Zinklösung mit einem Strome von 0·07 bis 1 Ampère bei 2 Volt, wobei nur Eisen resp. Kobalt gefällt wird.

Die elektrolytische Trennung des Zinks in Cyankaliumlösung von Hg, Cd, Ag, Au aus Doppelsalzen mit alkalischen Cyaniden beschreiben SMITH und FRANK MUHR (42).

Für elektrolytische Trennung des Zinks von den übrigen Metallen vergl. unter andern (43) noch A. CLASSEN: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, III. Aufl. 1892 bei Springer, Berlin.

HANS ALEXANDER.

Zinn.*) Geschichtliches. Das Zinn ist schon im Alterthum bekannt gewesen. In Aegypten soll zu einer Zeit, vierzig bis dreiundvierzig Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung, als die Pharaonen die erste Pyramide erbauten, wahrscheinlich aus dem östlichen Asien das zur Herstellung von Bronce erforderliche Zinn eingeführt worden sein. Die Bibel erwähnt das Zinn an mehreren Stellen; so sagt EZECHIEL (Cap. 27, 12) in seiner Klage über die Zerstörung der Stadt Tyrus: »Du (Tyrus) hast diesen Handel auf dem Meer gehabt und allerlei Waare, Silber, Eisen, Zinn und Blei auf diese Märkte bracht;« und in JESAIAS 1, 25 ruft der Herr Zebaoth den abtrünnigen Juden zu: »Und muss meine Hand wider dich kehren und deinen Schaum aufs lauterste fegen und all' dein Zinn wegthun.« Indessen ist die Bedeutung des hebräischen Wortes *Bodil* nicht ganz sicher; die Uebersetzer verstehen darunter bald Zinn, bald Blei.

---

*) 1) BECK, Geschichte des Eisens, 1, pag. 78. 2) LEPSIUS, die Metalle in den ägyptischen Inschriften, 1, pag. 114. 3) BLÜMNER, Technologie u. Terminologie der Gewerbe u. Künste bei Griechen und Römern. Leipzig 1886, Bd. 4, pag. 83. 5) ILIAS, 21, 593. 6) PLINIUS, Hist. nat., 34, 163. 7) STRABO, 15, 724. 8) VON BAER, Archiv f. Anthropologie, 9, pag. 265. 9) WEBER, Deutsche Monatsschr. 1833, pag. 670. 10) BECKMANN, Geschichte der Erfindungen, 4, pag. 330. 11) FORBES, Phil. Magaz. (4) 29, pag. 133; 30, pag. 142. 12) MUSPRATT's, Technische Chemie von KERL u. STOHMANN, 3. Aufl. Bd. 7; BALLING, Metallhüttenkunde, 1, pag. 12. 13) CALVERT u. JOHNSON, Chem. News. 3, pag. 315, 357. 14) WIEDEMANN, POGG. Ann. 108, pag. 393. 15) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 130, pag. 50. 16) PERSON, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 129. 17) CARNELLEY u. WILLIAMS, Journ. chem. Soc. 35, pag. 363. 18) MILLER, Phil. Mag. 22, pag. 263. 19) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 11, pag. 456. 20) STOLBA, Bull. soc. chim. 21, pag. 560. 21) HILLER, Ann. 85, pag. 253. 22) FRITZSCHE, Mémoires de l'acad. imp. d. St. Petersbourg 15, Nr. 5; Naturforscher 1869, Nr. 47. 23) MARKOWNIKOFF, Jahresber. 1882, pag. 340. 24) SCHERTEL, Journ. prakt. Ch. (2)

Woher die Aegypter in der ältesten Zeit das Zinn oder vielleicht auch die fertige Bronzemischung für die Bronzewaaren erhielten, ist ungewiss. BECK (1) nimmt an, dass die Bronze in Aegypten überhaupt erst zur Zeit der zwölften, vielleicht gar erst der achtzehnten Dynastie von auswärts her eingeführt worden sei. In den Hieroglyphen ist nach LEPSIUS (2) ein Zeichen für Zinn nicbt vorhanden. Sicher ist es, dass die Phönizier zur Zeit ihrer Grösse die Länder der damaligen civilisirten Welt, so auch Aegypten, mit Zinn versorgten (3). In Chaldäa reichen die Bronzefunde ebenfalls in sehr alte Zeit hinauf, aber auch hier bleibt die Herkunft des Zinns dunkel. Auch HOMER, bei dem das Wort κασσίτερος zweifellos Zinn bedeutet, scheint dies Metall selbst nicht gekannt zu haben, denn er giebt dem Achilleus Beinschienen aus Zinn von einer gewaltigen Widerstandsfähigkeit, welche das Metall durchaus nicht besitzt (5).

Man hat vielfach angenommen, dass das Zinn in den ältesten Zeiten aus Indien gekommen sei, wo bekanntlich reiche Zinnlager an der Küste von Malacca und auf der Insel Banka sind. Allein dies ist gänzlich ungewiss. Es ist im Gegentheil Zinn von alexandrinischen Kaufleuten nach Vorderindien gebracht worden (s. hierüber BLÜMNER l. c.), und PLINIUS (6) sagt: »*India neque aes neque plumbum habet,*« wo unter *plumbum* sowohl Blei als Zinn zu verstehen ist. Ehe die Phönicier die Zinnlager des Westens entdeckt hatten, ist Zinn aus dem Paropamisus nach den civilisirten Mittelmeervölkern gekommen. STRABO (7) berichtet, dass man am Südabhange des Gebirges, im Gebiete der Drangen, Zinn gefunden habe, und in der That hat man neuerdings in jenen Gegenden, namentlich beim heutigen Chorassan, Zinnbergwerke aufgefunden (8). Man darf daher vielleicht der turanischen Urbevölkerung die erste Gewinnung des Zinns und die Erfindung der Bronzedarstellung zuschreiben.

In historischen Zeiten erhielten die klassischen Länder das Zinn vornehmlich aus Britannien, besonders aus den Bergwerken von Cornwallis und Devonshire, dem Gebiet der alten Dumnonii. Die Phönicier hielten aus Handelsinteresse die Lage des Zinnlandes geheim, auch HERODOT, der zuerst die Kassiteriden oder Zinninseln erwähnt, weiss darüber nichts zu berichten. Zur Römerzeit hielt man die Scilly-Inseln für die Zinninseln der Phönicier, allein diese können nur Stapelplätze für den Zinnhandel gewesen sein. Das brittische Zinn wurde theils über den Kanal nach Gallien und zu Land nach Massilia gebracht, teils wurde

---

19, pag. 322. 25) REGNAULT, Ann. chim. phys. (2) 48, pag. 41. 26) CALVERT u. JOHNSON, Journ. chem. soc. (2) 4, pag. 435. 27) MUIR u. HOBBS, Chem. News. 45, pag. 69. 28) BASSET, Chem. News 53, pag. 172. 29) HEUMANN u. KÖHLER, Ber. 1882, pag. 416. 30) DIVERS u. SHIMIDZU, Journ. chem. soc. 47, pag. 636. 31) R. WEBER, Journ. prakt. Chem. (2) 26, pag. 121. 32) R. WAGNER, Bayr. Ind. u. Gew.-Bl. 1876, pag. 129. 33) COWPER, Chem. News 47, pag. 70. 34) GOLDSCHMIDT, Chem.-Centr.-Bl. 1881, pag. 489. 35) KÜHN, Ann. 86, pag. 1111. 36) PRIWOZNIK, Ann. 164, pag. 46. 37) BECQUEREL, Compt. rend. 97, pag. 71; 99, pag. 374. 38) SALET, Bull. soc. chim. 14, pag. 198; Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 68. 39) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 80, pag. 163. 40) BERZELIUS, GILB. Ann. 40, pag. 235. 41) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 154. 42) VAN DER PLAATS, Compt. rend. 100, pag. 52 43) BONGARTZ u. CLASSEN, Ber, 21, pag. 2900. 44) LEDEBUR, Metallverarbeitung, Braunschw. 1882, pag. 23. 45) RICEE, Compt. rend. 55, pag. 143; Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 351. 46) LEDEBUR, loc. cit., pag. 46. 47) H. St. CLAIRE-DEVILLE u. CARON, Compt. rend. 46, pag. 764. 47a) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 120, pap. 154. 48) RIEFFEL, Compt. rend. 37, pag. 450. 49) H. ST. CLAIRE-DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385. 50) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 110, pag. 21. 51) Polyt. Centralbl. 1870, pag. 631. 52) LEDEBUR, Metallverarbeitung, pag. 25.

es direkt von den Phöniciern und später von den griechischen Kaufleuten geholt. Der Handel auf dem Landweg ist wohl Veranlassung gewesen, dass auch in Spanien, im nördlichen Lusitanien, sowie in Gallien auf Zinnerz gegraben wurde.

Die Griechen bezeichneten das Zinn als κασσίτερος. Man hat dies Wort vom Sanskr. *Kastira* ableiten wollen; allein letzteres ist, wie WEBER (9) in einer Abhandlung über die Verbindung Indiens mit den Ländern im Westen nachweist, erst durch den griechischen Handel mit Indien hier aufgekommen. Bei den Römern unterscheidet erst PLINIUS deutlich das Zinn als *plumbum album* oder *candidum* vom Blei, dem *plumbum nigrum*. Aus PLINIUS 33, pag. 159 geht hervor, dass unter *stagnum* oder *stannum* Werkblei zu verstehen ist. Nach BECKMANN (10) hat *stannum* erst seit dem 4. Jahrhundert die Bedeutung von Zinn angenommen.

GEBER im achten Jahrhundert kannte das Zinn schon genau; er beschrieb seine Haupteigenschaften, z. B. das »Zinngeschrei« beim Biegen, das Verhalten beim Schmelzen, die Eigenschaft, spröde Metalllegirungen zu geben. Letztere Eigenschaft verschaffte dem Zinn bei den abendländischen Alchemisten den Namen *diabolus metallorum*. Gewöhnlich aber figurirt es in den alchemistischen Schriften als JUPITER und wird mit dem Zeichen dieses Planeten ♃ bezeichnet.

Der uralte englische Zinnbergbau florirt noch heute. Nach der normannischen Eroberung war derselbe ein einträgliches Regal der englischen Könige. Die Zinnerzgänge in Sachsen und Böhmen wurden um 1146 entdeckt und gewährten anfangs eine reiche Ausbeute, denn im 13. Jahrh. wurde Zinn sogar nach England ausgeführt, in solchem Maasse, dass der Herzog Richard von Cornwallis seine Einkünfte infolge dessen wesentlich verringert sah. Im 16. Jahrh. erschien ostindisches Zinn von Malacca auf dem Markte. Die Gruben von Banka sollen erst 1711 entdeckt worden sein. In neuester Zeit liefert Australien (Queensland, Victoria und Neusüdwales) viel Zinn.

Vorkommen. Zinn gehört zu den nicht sehr verbreiteten Metallen. In reiem Zustande kommt es nicht vor. Mit etwas Blei legirt hat man es in Form grauer Metallkörner im Goldsande Sibiriens und den Goldgeschieben von Guyana und Bolivia gefunden; im letzteren Falle ist es indessen nach FORBES (11) vielleicht ein Kunstprodukt.

Das einzige, in grösserer Menge vorkommende Zinnerz ist der Zinnstein, Zinnoxyd, SnO_2, bald gut krystallisirt, bald Aggregate bildend. Derselbe findet

53) RICHE, Compt. rend. 55, pag. 143; Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 351. 54) RUDBERG, POGG. Ann. 18, pag. 240. 55) MUSPRATT's Chemie, 4. Aufl., Bd. 4, pag. 132; LEDEBUR, l. c. 261 Technischchem. Jahrb. 9, pag. 46 u. folg. Bände. 56) SANDAL, Phil. Magaz. 12, pag. 216. 57) BÖTTCHER, Ann. 29, pag. 87. 58) LIEBIG, Ann. 95, pag. 116. 59) A. VOGEL, Jahresber. 1855, pag. 394; Chem. Centralbl. 1855, pag. 413. 60) DITTE, Compt. rend. 94, pag. 792, 864, 1114. 61) VARENNE, Compt. rend. 89, pag. 361. 62) ROTH, Ann. 60, pag. 214. 63) R. WEBER, POGG. Ann. 112, pag. 619. 64) DITTE, Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 145. 65) AUSTEN, Chem. News 46, pag. 286. 66) SCHRÖDER, POGG. Ann. 107, pag. 113. 67) H. ROSE, POGG. Ann. 112, pag. 163. 68) MICHAELIS, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 449. 69) FIZEAU, Compt. rend. 62, pag. 1101, 1133. 70) KOPP, Jahresber. 1851, pag. 55. 71) KOPP, Ann. Supplbd. 3, pag. 289. 72) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 129. 73) H. ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 53, pag. 161. 74) BOURGEOIS, Compt. rend. 104, pag. 231. 75) DAUBRÉE, Compt. rend. 29, pag. 227. 76) WUNDER, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 389. 77) LEVY u. BOURGEOIS, Compt. rend. 94, pag. 1365. 78) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 457; POGG. Ann. 55, pag. 519. 79) H. ROSE, POGG. Ann 75, pag. 1. 80) R. WEBER, POGG. Ann. 122, pag. 358. 81) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 393. 82) HAY, Chem.

sich im Granit, Porphyr und den ältesten Sedimentgesteinen in den Adern oder in mehr oder weniger mächtigen Nestern. Man findet ihn auch im Alluvialsand, der von der langsamen Zerstörung zinnhaltiger Gesteine herrührt, in Geschieben und Körnern (Seifenzinn). Wegen seines hohen specifischen Gewichtes ist er in den tieferen Theilen dieser Alluvialschichten enthalten; das aus diesen gewonnene Zinn, das von Banka z. B., ist meistens von grosser Reinheit.

Seltener als Zinnstein findet sich der Zinnkies oder Stannin, $Cu_4SnS_4 \cdot (Fe, Zn)_2SnS_4$, und noch seltener ist der Stannit, ein Zinnsilicat mit etwas Thonerde und Eisenoxyd. In unwesentlicher Menge kommt Zinn in einigen Epidoten in Olivin, ferner in Columbiten, Tantaliten und ähnlichen Mineralien vor. Auch in Meteorsteinen hat man es aufgefunden und in sehr geringen Mengen in einigen Mineralwässern, wie den von Seidschütz, Kissingen, Rippoldsau.

Entsprechend der geringen Verbreitung des Zinnerzes sind auch die Stätten seiner Gewinnung nicht zahlreich. PLINIUS berichtet von Zinnerzvorkommen aut einem sandigen Boden in Lusitanien (Portugal) und dem spanischen Galizien; doch ist es ungewiss, ob es sich hier um Zinn handelt. In China, Persien, Ostindien kommt das Zinnerz im Alluvialterrain vor, was in Verbindung mit der leichten Gewinnung des Metalls aus dem Erz die frühe Anwendung des Zinns bei den Völkern des alten Asiens erklärt. In Europa sind die hauptsächlichsten Gewinnungsorte die uralten Gruben von Cornwall und Devonshire, ferner Altenberg in Sachsen, Zinnwald und Schlackenwald in Böhmen, Piriac an der Mündung der Loire, Vautry bei Limoges, Galizien.

Ausserhalb Europas wird Zinnerz in Mexiko und Chile gewonnen, vor allem aber auf der Sundainsel Banka, wo es im Anfange des vorigen Jahrhunderts aufgefunden wurde, ferner auf der benachbarten Insel Biliton und der Halbinsel Malacca. Neuerdings wurden auch in Neusüdwales und Queensland in Australien mächtige Lager von Zinnstein ausgebeutet.

Metallurgische Gewinnung des Metalls (12).

Die Zinnerze kommen meistens so fein eingesprengt in der Gang- und Gebirgsart vor, dass das Ausbringen aus dem rohen Erze oft nicht über $\frac{1}{2}$% betragen würde. Das hohe spec. Gew. des Zinnsteines (6·8 bis 7) gestattet nun eine mechanische Aufbreitung durch Wascharbeit, welche, allerdings unter starkem Verlust von 25 bis 30% Zinngehalt, eine Concentration des Zinnerzes

---

News 22, pag. 298. 83) SCOTT, Chem. News 22, pag. 322. 84) LOWENTHAL, Journ. pr. Chem. 72, pag. 321. 85) GRAHAM, Journ. Chem. soc. (2) 2, pag. 318; POGG. Ann. 123, pag. 529; Ann. Supplbd. 5, pag. 1. 86) GRAHAM, Phil. Transact. 1861, pag. 183; Ann. 121, pag. 1. 87) SPRING, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 340; Bull. soc. chim. 51, pag. 180 88) DITTE, Compt. rend. 96, pag. 1790. 89) SCHNEIDER, POGG. Ann. 95, pag. 169. 90) KÜHN, Ann. 86, pag. 110. 91) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 129. 92) BERTHELOT, Mécanique chimique, tome 11, pag. 149, 153 u. 505. 93) DITTE, Compt. rend. 97, pag. 42. 94) WOULFF, CRELL's Chem. Journ. 1, pag. 140. 95) REBOULLEAU, Compt. rend. 29, pag. 125. 96) KÜHN, Ann. 84, pag. 110. 97) KLETZINSKY, DINGL. polyt. Journ. 174, pag. 245. 98) CLARKE, Constants of natur. 99) CASSELMANN, Ann. 83, pag. 257. 100) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 79, pag. 419. 101) DITTE, Compt. rend. 94, pag. 792 u. 864. 102) RASCHIG, Ber. 1884, pag. 697. 103) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 326. 104) NATANSON u. VORTMANN, Ber. 1877, pag. 1459. 105) PELLETIER, Ann. chim. phys. (1) 1, pag. 105. 106) SCHRÖTTER, Wien. Akad. Ber. 1849, pag. 301. 107) VIGUIER, Ann. chim. phys. (4) 11, pag. 409. 108) W. SPRING, Ber. 1883, pag. 324. 109) Cl. WINKLER, Journ. pr. Chem. 91, pag. 193

bewirkt. Die gewöhnlichen Begleiter des Zinnsteins sind Schwefelkies (Vol.-Gew. 5), Kupferkies (4·8), Arsenkies (6 bis 6·4), Fahlerze (5·5), gediegen Wismuth (9·6 bis 9·8), Wolfram (7·2 bis 7·5), Molybdänglanz (4·5 bis 4·6), Magneteisenstein (4·8 bis 5·2), Eisenglanz (6 bis 6·5), Zinkblende (4). Die Gangart besteht wesentlich aus Quarz (Vol.-Gew. 2·6 bis 2·8), Sand, Chlorit (2·65 bis 2·85), Thonschiefer (2·5), Flussspath (3·18).

Wenn die Metalle, die Schwefel- und Arsenverbindungen von hohem specifischem Gewicht fehlen, so genügt ein einfaches Waschverfahren. In Cornwall werden die geförderten Erze zerschlagen und in drei Sorten getheilt, die für sich verwaschen werden. Die Erze werden nass gepocht, und die Pochtrübe wird in Absetzcanäle oder -sümpfe geleitet. Die Erzmehle werden dann in Schlämmgruben, in Rührfässern oder besonders auf Rundtischen *(round buadle)* gewaschen. Diese runden Tische von oft sehr grossen Dimensionen haben eine conische Oberfläche; Erz und Wasser kommen auf die Spitze des Kegels, und da wegen der conischen Form die Geschwindigkeit der herabfliessenden Masse immer mehr und mehr verringert wird, so wird die Separation der Erze nach ihrem specifische Gewicht eintreten. Ein Band, welches die conische Wand berührt und sich um die Achse des Kegels dreht, fegt die Oberfläche rein. Alluvionen von $\frac{1}{2}$% Zinnoxydgehalt können durch solche Waschverfahren bis auf 50% angereichert werden.

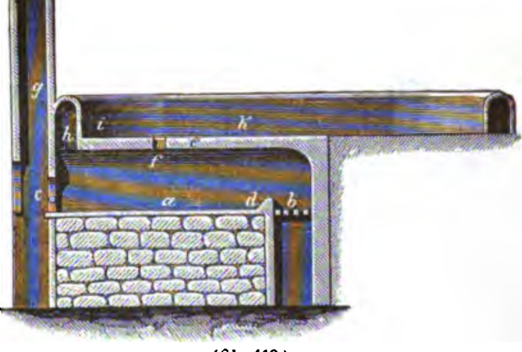
Wenn die Erze, wie die sächsischen Zinnzwitter, sehr fest sind, so geht dem Verpochen und Verwaschen ein Mürbebrennen voraus, wonach die quarzige Gangart sich leichter zerkleinern lässt. Hierauf erfolgt dann das Verpochen und weitere Verarbeiten auf Stossherden und Siebsetzapparaten.

Durch diese Verfahren wird das Erz wesentlich nur von dem grössten Theil der Bergart befreit. Die Metalle, Sulfide oder Arsenide, deren specifisches Gewicht dem des Zinnsteins nahe steht, finden sich auch noch in den concentrirten Schliegen. Um die Sulfide und Arsenide in specifisch leichtere Oxyde, die sich dann durch abermaliges Waschen abscheiden lassen, umzuwandeln, werden die Schliege einer Röstung unterworfen. Als Röstöfen werden Flammöfen verwendet, an die sich Condensationskammern zur Aufnahme von Röstprodukten anschliessen. Diese Kammern müssen namentlich dann sehr ausgedehnt sein, wenn, wie es gewöhnlich der Fall, arsenige Säure bei der Röstung entwickelt wird. Das Zinnoxyd selbst verändert sich durch die Röstung nicht. Bei dem oxydirenden Rösten bilden sich auch schwefelsaure und arsensaure Salze, die auch durch Steigerung der Temperatur am Schluss des Röstens oder Einmengung von Kohle nicht völlig zu zersetzen sind. Ferner enthält das Röstgut immer noch geringe Mengen unzersetzter Schwefel- und Arsenverbindungen. Dadurch, dass das Röstgut, mit Wasser befeuchtet, der Luft ausgesetzt wird, geht ein Theil der Sulfide in lösliche Sulfate über, die bei der folgenden Schlämmarbeit entfernt werden.

Die Röstöfen sind ziemlich verschieden construirt; die Herdsohlen nehmen 5 bis 10 Ctr. Röstgut auf. Einen gebräuchlichen Röstofen zeigen Fig. 419 und 420. Das zuerst auf dem Gewölbe des Ofens getrocknete Erz wird durch die mit einer Thonplatte verschliessbare Füllöffnung *f* in Portionen von 600 bis 700 Kgrm. Erzschlieg auf den Herd herabgestürzt. Wenn die Erze arsenreich sind, so wird die Esse durch einen Schieber bei *c* geschlossen, damit möglichst wenig arsenige Säure durch die Esse entweichen kann. Dafür wird der zu den Condensationskammern führende Kanal *k* geöffnet, in welchen die Verbrennungsprodukte mit schwefliger und arseniger Säure durch den Fuchs *h* und Kanal *i* gelangen. Der Kanal *k* ist 1 Meter hoch und weit und oft 100 Fuss lang. Er ist oft mehrfach gebrochen und mündet in den Giftthurm *b* von 6 Meter Länge und Breite, welcher durch Scheidewände in mehrere Kammern getheilt ist, wo die vollständige Condensation der arsenigen Säure stattfindet. Von hier aus können die nicht condensirten Gase und Dämpfe durch den Schornstein *m* in die Atmosphäre entweichen. Man röstet gleich anfangs bei hoher Temperatur, um einen von grauem Arsenmehl möglichst freien Arsenik zu erhalten. Bei arsenarmen Schliegen feuert man anfangs gelinde, um eine Sinterung möglichst zu vermeiden. Zu diesem Zwecke muss der Schlieg während der Röstung auch häufig durchgekrält werden. Zum Schutze des Arbeiters dabei dient die vor der Arbeitsöffnung *c* befindliche Esse *g*. Wenn die Rauchentwicklung

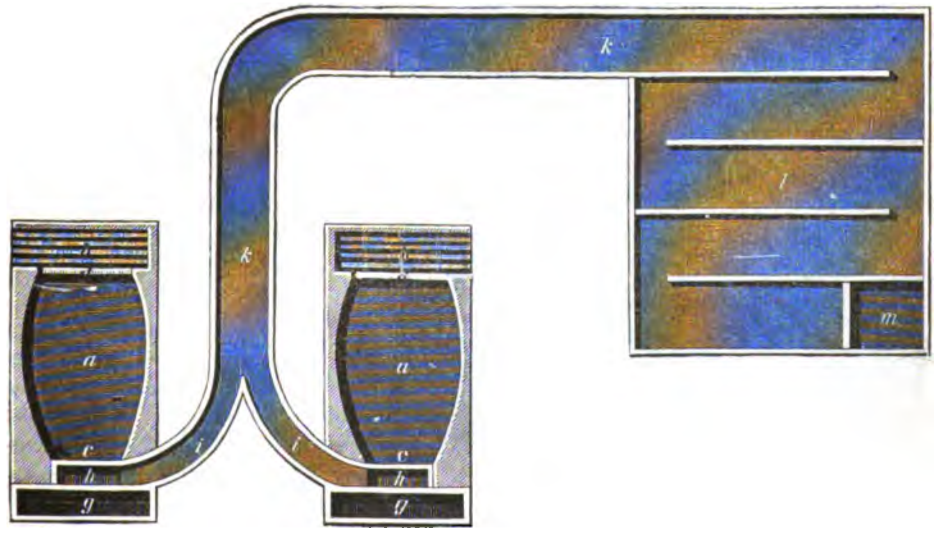
nachlässt, mengt man der Röstpost zur Reduction der gebildeten Sulfate und Arseniate Kohle zu. Damit die arsenige Säure in den Giftfängen durch Kohlentheile nicht verunreinigt werde, schliesst man jetzt den Fuchs *h* mit einem Schieber und öffnet bei *c*, so dass alle Dämpfe und Gase in die Esse *g* entweichen.

Eine ähnliche Einrichtung zeigt der Röstofen von OXLAND und HOCKING (beschrieben z. B. in ROSCOE's Lehrbuch der Chemie, Bd. 2, pag. 625).



(Ch. 419.)

Da das nothwendige, häufige Umrühren des Röstgutes eine schwierige und gesundheitsgefährliche Arbeit ist, so hat man in Cornwall den Ofen von BRUNTON eingeführt, bei welchem durch Anwendung eines rotirenden Herdes die Handarbeit erspart wird. In diesem Ofen werden kleine Posten von 150 Kgrm. binnen einer Stunde abgeröstet. Der Ofen (Fig. 421 und 422) enthält als Unterlage für den Herd ein gusseisernes, flach conisches Rad. Auf dessen Speichen liegen in gleichen Abständen vier schmiedeeiserne Ringe. Diese tragen den aus Schiefern bestehenden und mit Thon und Ziegeln bedeckten Herd *a'* von etwa 4 Meter Durchmesser. Die Welle *w* des Herdes wird durch das Wasserrad *r* in langsame Umdrehung versetzt. *b* ist der

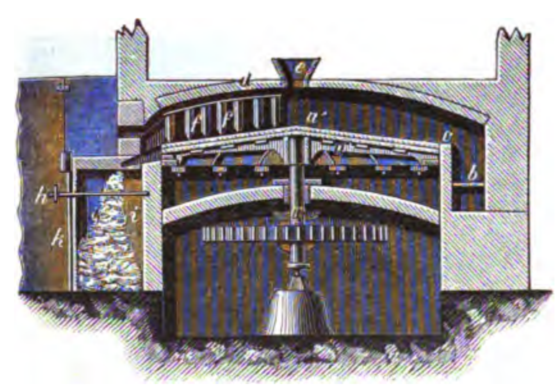


(Ch. 420.)

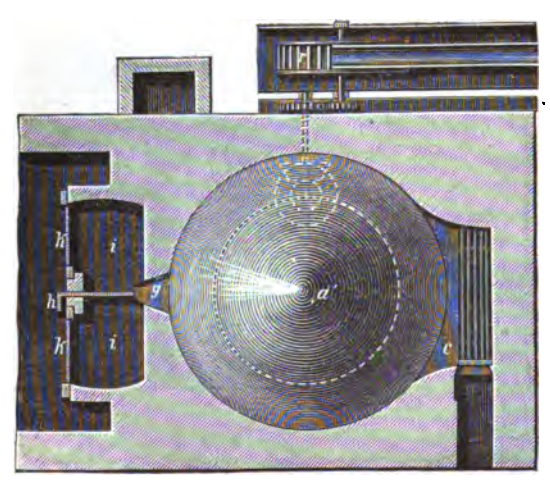
Feuerraum, *c* die Feuerbrücke. Das Erz wird durch den im Gewölbe des Ofens befindlichen Fülltrichter *e* auf die Mitte des Herdes gebracht. Der eiserne Rechen *f* verbreitet das Erz auf der Fläche des Herdes, besorgt das Krälen und Austragen des Röstgutes. Derselbe steht fest, hat schief stehende Zinken und schiebt bei der Drehung des Herdes die Röstpost allmählich von der Mitte nach der Peripherie an die dem Roste gegenüber liegende Oeffnung *g*, aus welcher das Röstgut abwechselnd in zwei neben einander liegende Kühlkammern *i* fällt. Von diesen ist abwechselnd je einer mit einem Schieber *h* verschlossen und wird nach Aufziehen des Schiebers *k* geräumt, während der andere sich allmählich füllt.

Die gerösteten Schliege werden zur Abscheidung der specifisch leichteren Oxyde (Eisen-, Wismuth-, Kupferoxyd) sowie der Metallsalze nochmals verwaschen, wobei man event. Kupfersulfatlösung gewinnt, aus der Cementkupfer reducirt wird. Dann kommen sie zur weiteren Aufbereitung.

Häufig enthalten die Zinnerze Wolframit, (Fe, Mn)WO_4, welcher wegen seines höheren specifischen Gewichtes bei dem Zinnoxyd bleibt. Das Wolfram würde beim Schmelzen zum Theil in das Zinn übergehen und dessen Schmelzbarkeit beeinträchtigen, sowie auch die Schlacken strengflüssiger machen. Zur Entfernung des Wolframs wird das Verfahren von OXLAND angewendet, welches darin besteht, die Erze mit Alkalisalzen zu verschmelzen und das entstandene Alkaliwolframiat auszulaugen. Dies Schmelzen wird in einem den Sodaöfen ähnlichen Flammofen vorgenommen, dessen Herd aus einer gusseisernen Pfanne besteht. Hier wird das Erz, mit Soda, Kochsalz oder Glaubersalz beschickt, geglüht, indem die Flamme erst über den Herd, dann unter demselben zurückstreicht. Hierbei entsteht durch die Bildung von Natriumstannat immer ein beträchtlicher Verlust an Zinn. Es bildet sich wesentlich Natriumwolframat, event., bei Anwendung von Kochsalz, auch Kupferchlorid, welche Salze beim Aus laugen des Glühprodukts in Lösung gehen. Die aus dem Wolframit stammenden Oxyde des Eisens und Mangans können durch Schlämmen von Zinnoxyd getrennt werden.



(Ch. 421.)



(Ch. 422.)

Wenn die Erze Wismuth enthalten, so wird der geröstete Zinnschlieg mit Salzsäure extrahirt, und aus der Lössung wird durch Zusatz von viel Wasser basisches Chlorwismuth gefällt, das zu Metall reducirt wird.

Das Verschmelzen der Zinnerze mit Kohle zur Gewinnung des Metalls wird entweder in Schacht- oder in Flammöfen ausgeführt. Letztere werden hauptsächlich in England benutzt und sind mehr für den Grossbetrieb geeignet.

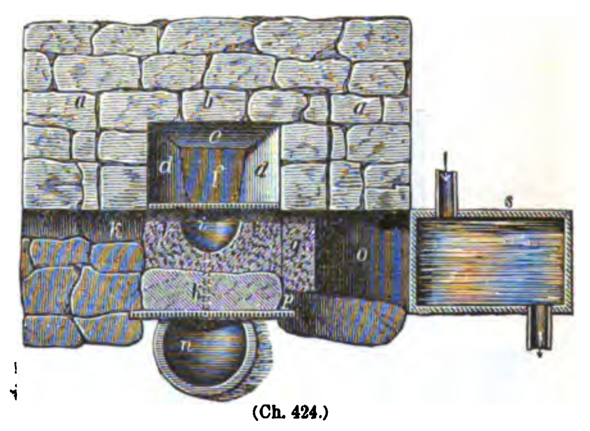
Die in Böhmen und Sachsen gebräuchlichen Schacht- oder Spuröfen haben folgende Einrichtung (Fig. 423 und 424). Das Rauhgemäuer *a* besteht aus Gneis oder Granit, der Kernschacht *b* aus Granit; derselbe ist gegen 3 Meter hoch. Die Sohle *f* des Ofens besteht aus einer etwa 26° nach vorn geneigten Granitplatte. Die vor der Form *g* herabgeschmolzenen Massen fliessen auf der Steinsohle herab und treten durch das unten in der Vorderwand *c* befindliche, aus Lehm ausgeschnittene Auge *h* in den Vorherd *i*. Dieser ist aus Granitplatten *k* gebildet und nach innen mit Kohle und Lehm ausgekleidet. Er ist so tief gelegt, dass die aus dem Auge hervordringende Stichflamme das im Vorherd befindliche Zinn nicht oxydiren kann. Die Sohle des Vorherds steht durch den Stichkanal in Verbindung mit der Grube oder dem Stechherd *e*. Dieser ist aus mit Lehm überzogenem Granit hergestellt und mit Kohlen gefüllt, oder er besteht aus Gusseisen und hat dann unten eine Feuerung. Der Ofen wird zunächst angewärmt, dann mit Holzkohlen gefüllt, die durch das Auge angezündet werden. Dann beginnt man auf der Gicht mit dem Setzen von Zink und Kohle, wobei der Ofen stets gefüllt gehalten wird. Wenn die Erze vor die Form gerückt sind, wird das Gebläse in

Gang gesetzt. Das Zinn fliesst mit der Schlacke continuirlich in den Vorherd ab, wo es theils von der darüber stehenden Schlacke, theils von aufgeworfenen Kohlen bedeckt gehalten wird. Die Schlacken werden aus dem Vorherd von Zeit zu Zeit abgehoben, theils fliessen sie auf der Schlackentrift *q* und über die geneigte Eisenplatte *o* in den seitwärts gelegenen, mit fliessendem Wasser gefüllten Behälter *s*. Die anfänglich in den Vorherd gelangende Schlacke ist sehr zinnreich und wird gleich wieder mit aufgegeben. Wenn etwa $\frac{3}{4}$ der Schicht weggearbeitet sind, so schreitet man zum Abstechen des Zinns aus dem damit gefüllten Vorherd. Das reinere, leichtflüssige Zinn fliesst continuirlich aus, während das weniger reine zurückbleibt und erstarrt. Aus dem Stechherd wird das Zinn in Barren vergossen.



(Ch. 423.)

Die Flammöfen gestatten die Verwendung von rohem Brennmaterial, eine grössere Production und ein besseres Ausbringen, da weniger Zinn wieder rückoxydirt und verschlackt wird; dagegen wird Arsen weniger vollständig verflüchtigt als im Schachtofen.

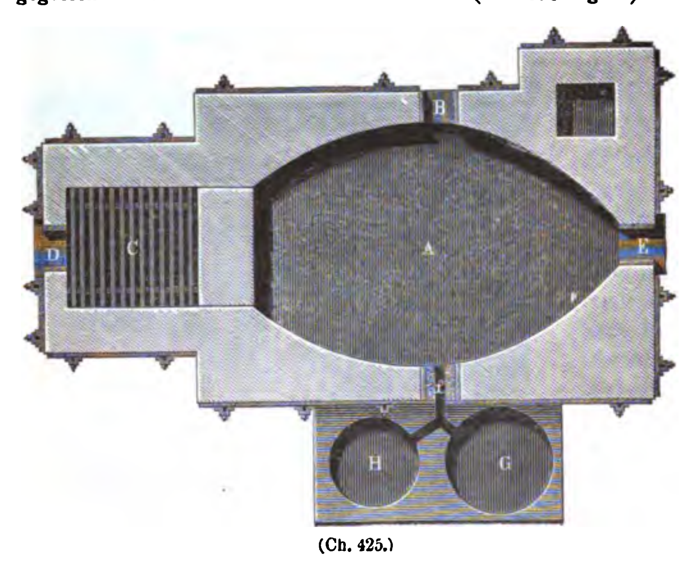


(Ch. 424.)

Die Flammöfen sind um 1702 in Cornwall von LYDALL eingeführt und haben jetzt die aus Fig. 425 und 426 ersichtliche Einrichtung. Der geröstete Erzschlieg wird mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Anthracitklein und etwas gelöschtem Kalk oder Flussspath gemischt. Das Gemeng wird mit etwas Wasser besprengt, um den Ofen leichter chargiren zu können und zu verhindern, dass Erzstaub durch den Zug fortgerissen wird. Es wird in Posten von etwa 1000 Kgrm. (mit durchschnittlich 66 $\frac{0}{0}$ Zinn) durch die Thür *B* auf den Herd *A* gebracht und von *B* aus und von der Oeffnung *E* aus über denselben verbreitet. Man erhitzt allmählich während 5 Stunden und rührt die Masse dabei wiederholt gut um. Nach der sechsten Stunde lässt man die Schlacke durch das Schlackenloch *E* auf die Hüttensohle abfliessen, wo sie in drei Sorten getrennt wird. Die erste, etwa $\frac{3}{4}$ des Ganzen, wird als metallarm beseitigt; die zweite enthält etwa 5 $\frac{0}{0}$ mechanisch beigemengtes Zinn, wird durch Pochen und Verwaschen concentrirt und auf Schlackenzinn verschmolzen.

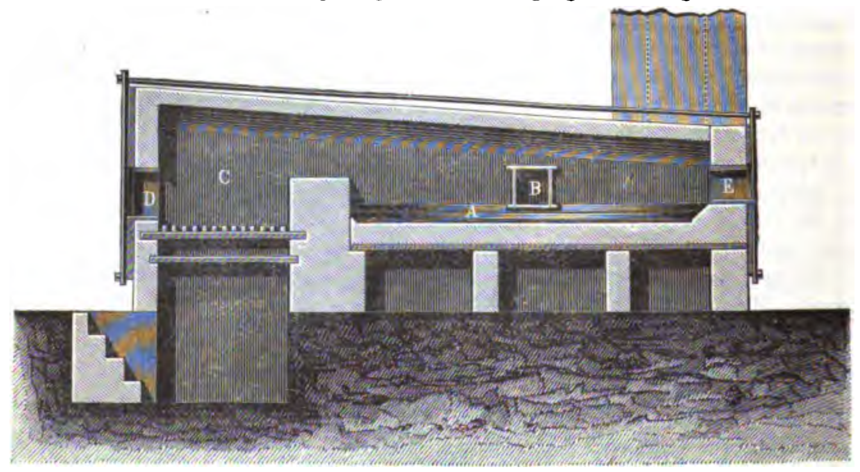
Die dritte, an Metall reichste Sorte, welche kurz vor dem Abstechen vom Metallbade ab gezogen wird, kommt wieder zum Verschmelzen. Nach Entfernung des grössten Theils Schlacke sticht man das Zinn in den Stechtiegel *G* oder *H* ab. Man zieht hier die noch auf der Oberfläche sich ansammelnden Schlacken ab und giesst das Zinn in gusseisernen Formen zu parallelepipedischen Blöcken. Diese Barren werden, um sie zu raffiniren, in einem andern Flammofen allmählich erhitzt, so dass das reinere, leichter schmelzbare Zinn sich zuerst verflüssigt und in das gusseiserne Gefäss *H* abfliesst, während eine Legirung von Zinn, Eisen, Arsen, Kupfer, ferner Wolfram und unreducirtes Zinnerz auf dem Herde zurückbleiben. Unter

dem Tiegel *H* befindet sich ein Feuer, um das Metall flüssig zu erhalten, welches dann mit einer Stange von frischem Holz gepolt wird. Diese Operation dauert je nach der Qualität, welche man erhalten will, eine bis mehrere Stunden. Der beim Raffiniren auf der Oberfläche sich ausscheidende Schlamm wird zusammen mit dem im Ofen verbleibenden Rückstand für sich weiter verarbeitet. Der Inhalt des Tiegels wird in Blockformen aus Granit oder Gusseisen gegossen. Dies Zinn bildet das Blockzinn (von 150 Kgrm.) des Handels. Wenn man die Blöcke so weit erhitzt, dass das Metall brüchig wird, und sie dann von hohen Thürmen auf flache Steine herabfallen lässt, so wird das Zinn in kleine rundliche Stücke getheilt, welche als Körnerzinn in den Handel kommen.



(Ch. 425.)

Man kann das Zinn, ausser durch Polen, auch durch Saigern oder Pauschen raffiniren. Diese in Sachsen und Böhmen übliche Methode besteht darin, dass man das Zinn mittelst Löffeln aus dem Stichtiegel ausschöpft und über eine geneigte eiserne, mit Thon überzogene Platte, den Pauschherd, auszieht, welchen man mit glühenden Kohlen bedeckt erhält. Das ablaufende Zinn lässt hier die strengflüssigeren Verunreinigungen als Saigerdörner zurück und



(Ch. 426.)

sammelt sich in einem eisernen, mit glühenden Kohlen gefüllten Tiegel. Dies Aufgiessen des Metalls wird wiederholt, bis das Zinn nichts mehr zurücklässt.

Ein drittes Verfahren der Raffination ist das Filtriren des geschmolzenen Zinns durch Eisendrahtgewebe.

In England stellt man drei Sorten von Zinn dar; das Körner- oder Färberzinn für die Färberei und zur Erzeugung von Stanniol, dann feines Zinn zur Verzinnung des Eisenblechs, und gewöhnliches Zinn mit etwa 0·2 § Eisen und bis 1 § Kupfer zur Herstellung von Legirungen. Zu den reinsten Zinnsorten gehört das Bankazinn und das Zinn von der Halbinsel Malacca,

weniger rein ist das sächsische und böhmische Zinn (mit 0·1 ğ Wismuth), das Zinn von Peru und Australien. Die Verunreinigungen sind Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Kupfer, Eisen, Wolfram, Molybdän und Mangan.

Darstellung von reinem Zinn.

Chemisch reines Zinn bereitet man am besten aus dem schon sehr reinen Bankazinn. Man löst das granulirte Metall in concentrirter Salzsäure in der Kälte und giesst die Lösung ab, während noch ein Theil Zinn ungelöst ist. Dieser Rückstand enthält das vorhandene Kupfer, Antimon, Wismuth, Blei und einen Theil Arsen. Die saure Lösung enthält nur Zinn und Zink. Nach Verjagung des grössten Theils der freien Salzsäure verdünnt man die Lösung mit Wasser und kocht sie sodann mit Salpetersäure, wodurch das Zinn in Zinnoxyd übergeführt wird. Man verdampft die Lösung zur Trockne, wäscht das Zinnoxyd mit warmem Wasser aus, das mit Salpetersäure angesäuert ist, und reducirt nach dem Trocknen durch Erhitzen mit schwarzem Fluss oder Zuckerkohle im Porcellantiegel.

Man kann auch die Lösung, statt dieselbe mit Salpetersäure zu oxydiren, concentriren und mit überschüssiger Kalilauge in der Wärme behandeln. Das Zinnoxyd bleibt gelöst; auch das Zinnoxydul löst sich auf. Dann tritt aber Zersetzung ein in Kaliumstannat und Zinn, welches ausfällt. Man wäscht dieses aus und schmilzt es unter einer Schicht Stearinsäure oder dergl. zu einem Regulus zusammen.

Zinn scheidet sich ferner in krystallisirtem Zustand aus, wenn eine wässrige Zinnchlorürlösung durch einen schwachen galvanischen Strom zersetzt wird.

Eigenschaften des Zinns.

Das Zinn ist ein fast silberweisses Metall mit leicht gelblichem Schimmer. Es ist fast so weich wie Blei. Sein linearer Ausdehnungscoefficient beträgt zwischen 0 und 100° nach Calvert und Johnson (13) 0·002193. Der cubische Ausdehnungscoëfficient ist nach Matthiessen (13) $V_t = V_0 (1 + 0{\cdot}000061\, t + 0{\cdot}0000000789 t^2)$. Die Wärmeleitungsfähigkeit ist von Wiedemann (14) zu 14·5 in der Luft, zu 15·4 in der Luftleere bestimmt, wenn die des Silbers gleich 100 gesetzt wird. Die Leitungsfähigkeit für Elektricität ist nach Matthiessen 11·45 bei 21°, bezogen auf Silber = 100.

Beim Erwärmen bis gegen 200° wird das Zinn spröde und sehr leicht zerbrechlich. Es schmilzt bei 228°; seine Schmelzwärme beträgt — 0·014252 Cal. pro Grm. [Person (16)]. In hohen Wärmegraden ist es nicht merklich flüchtig. Nach Carnelley und Williams (17) liegt sein Siedepunkt zwischen 1450 und 1600°.

Die specifische Wärme des festen Zinns ist, auf 1 Grm. bezogen, 0·05623 zwischen 0 und 100°, die des flüssigen Zinns zwischen 250 und 350° ist 0·0637 (Person).

Das Volumgewicht des geschmolzenen Zinns ist 7·291, dass des zu Blech ausgeschlagenen 7·3; die Dichtigkeit nimmt also durch Hämmern nicht erheblich zu. Das Volumgewicht des krystallisirten Zinns beträgt 7·18 [Miller (18)].

Das Zinn ist ziemlich dehnbar; besonders bei etwa 100° lässt es sich leicht zu Draht ziehen; aber seine Festigkeit ist gering; ein Draht von 2 Millim. Durchmesser reisst unter einer Last von 24 Kgrm. Man kann es leicht zu dünnem Blattmetall (Stanniol) ausschlagen, dessen Dicke bis zu 0·000027 Millim. herabgedrückt werden kann. Bei 200° ist es spröde und pulverisirbar.

Zaine von geschmolzenem Zinn zeigen eine deutlich krystallisinische Structur. Nach dem Waschen der Oberfläche mit Salzsäure oder verdünntem Königswasser werden sehr glänzende, baumartige Gebilde sichtbar. Wenn man eine Zinnstange mehrere Male hin und her biegt, so erwärmt sie sich an der Biegungsstelle, und man vernimmt ein eigentümliches Geräusch, das sogen. »Zinngeschrei«, welches durch den Bruch der die Masse bildenden kleinen Krystalle verursacht wird.

Wenn man Zinn in einem Tiegel schmilzt und die bei langsamem Erkalten zunächst gebildete obere, starre Schicht durchstösst, um das noch flüssige Metall herausfliessen zu lassen, so erhält man — im Gegensatz zu dem gleichen Verfahren beim Wismuth — nur undeutlich ausgebildete Krystalle.

Miller hat durch tagelange Einwirkung eines sehr schwachen elektrischen Stromes auf eine verdünnte Lösung von Zinnchlorür am negativen Pol Krystalle manchmal hemitropische, erhalten, die er von einem quadratischen Prisma ableiten zu können glaubt. Die Dendriten, welche man durch Reduction einer Zinnchlorürlösung mit einem andern Metall erhält, zeigen nach Frankenheim (19) verschiedene Winkel, besonders die von 90° 45′, und da die äussersten Enden oft aus vollkommenen Würfeln bestehen, so schliesst Frankenheim auf Formen, die dem regulären System angehören.

Nach Stolba (20) kann man schöne Zinnkrystalle in folgender Weise erhalten. Man stellt auf ein in einer Porcellanschüssel befindliches, amalgamirtes Zinkblech eine Platinschale, deren Aussenseite ausser an der Berührungsstelle mit einer Paraffinschicht bedeckt ist. Man füllt die Schale mit einer verdünnten, schwach sauren Lösung von Zinnchlorür und bringt in die Porcellanschale verdünnte (1:20) Salzsäure, so dass in beiden Gefässen die Flüssigkeiten dasselbe Niveau haben. Man hat so ein Element, welches einen schwachen Strom liefert, und nach einigen Tagen sind schöne Blätter von krystallisirtem Zinn gebildet. Es sind rechtwinklige Tafeln von 2 Millim. Dicke und 1 Centim. Seitenlänge, welche in horizontalem und verticalem Sinne gestreift sind.

Man erhält ferner gute Zinnkrystalle, wenn man auf eine saure concentrirte Lösung von Zinnchlorür Wasser giesst, mit der Vorsicht, dass sich beide Flüssigkeiten nicht mischen. Wenn man nun ein Zinnblech hineintaucht, so sieht man nahe der Trennungsschicht beider Flüssigkeiten alsbald schöne Nadeln von Zinn, an dem Blech haftend, erscheinen, deren Grösse rasch zunimmt. Zugleich löst sich der Theil des Zinnblechs, welcher in das Zinnchlorür taucht, auf, wobei nach Hiller (21) das Gewichtsverhältniss des gelösten zu dem des ausgeschiedenen wie 7:6 ist. Die sehr glänzenden, oft centimeterlangen Nadeln sind immer sehr dünn. — Auch wenn man Zinnoxydul unter geeigneten Bedingungen mit Alkalien behandelt, scheiden sich Krystalle von metallischem Zinn aus.

Eine zweite allotropische Form des Zinns entsteht durch die Einwirkung starker Kälte auf das Metall. Beamte von russischen Zinnniederlagen haben zuerst bemerkt, dass bei sehr niedriger Temperatur das Blockzinn brüchig und seine Oberfläche blasig, körnig wird und sich oft mit Krystallnadeln bedeckt. Im Winter von 1867 auf 1868 hat Fritzsche (22) in St. Petersburg beobachtet, dass Blöcke aus reinem Bancazinn sich aufblähten und in ihrer ganzen Masse eine fasrige und krystallinische Struktur annahmen, während im Innern sich Höhlungen bildeten, die mit glänzenden Krystallen ausgekleidet waren. Uniformknöpfe aus Zinn waren zu Pulver zerfallen. Schertel (24) hat an Medaillen und Ringen

aus fast reinem Zinn, die während drei- oder vierhundert Jahren in der Mauer des Domes zu Freiburg in einer Holzschachtel gelegen hatten, Aehnliches beobachtet. Sie waren bleigrau geworden und so spröde, dass sie beim leichtesten Stoss zerfielen.

FRITZSCHE hat diesen Zustand des Zinns künstlich herbeigeführt, indem er Stücke von reinem Banca-Zinn in einem Alkoholbad auf — 35° abkühlte. Es bilden sich zunächst auf der Oberfläche des Zinns graue Excrescenzen, deren jede ein krystallisches Centrum bildet, von welchem Nadeln ausstrahlen. Beim Erwärmen verschwindet die graue Farbe, und das Metall nimmt unter beträchtlicher Zusammenziehung sein gewöhnliches Aussehen an.

MARKOWNIKOFF (23) hat beobachtet, dass frisch gegossene Gegenstände aus reinem Zinn bei niedriger Temperatur alsbald die graue Modifikation annehmen, und dass, wenn das Metall einmal angefangen hat, in den pulvrigen krystallinischen Zustand überzugehen, diese Umwandlung sich vollendet, auch wenn dasselbe wieder der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wird. Der Eintritt des Uebergangs in die graue Modifikation wird vielleicht, ausser durch die Temperatur, auch durch die Geschwindigkeit, mit welcher die Abkühlung vor sich geht, beeinflusst.

Das Zinn von FRITZSCHE wurde bei 35° heller und ging in gewöhnliches Zinn über; seine Dichtigkeit ist 5·952. Das Zinn von SCHERTEL hat sich erst bei 59° unter starker Contraction umgewandelt; sein Vol. Gew. war 5·797, während das des gewöhnlichen Zinns etwa 7·3 ist. REGNAULT (25) hat die specifische Wärme des FRITZSCHE'schen Zinns bestimmt und zu 0·0545 statt zu 0·0563 der gewöhnlichen Form gefunden.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich das Zinn an feuchter wie an trockner Luft unverändert; in der Wärme aber oxydirt es sich leicht. Von Oxydationsmitteln, Säuren und Alkalien, wird es selbst in der Wärme nur schwierig angegriffen. Schwefelwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein. Durch Alkalichloride wird es in geringem Maasse verändert, etwas mehr durch Alkalicarbonate. Salzlösungen im Allgemeinen äussern eine, allerdings sehr schwache Einwirkung; selbst destillirtes Wasser, das in einem verzinnten Kühlapparate condensirt wird, enthält Spuren des Metalls.

Das Zinn löst sich langsam in verdünnter, leicht in concentrirter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. In einem Gemenge von 1 Aequ. Salpetersäure und 9 Aequ. Salzsäure löst es sich zu Zinnchlorür. Bei Anwendung salpetersäurereicheren Königwassers wird auch Zinnchlorid gebildet. Die Lösung des Zinns in Salzsäure wird beschleunigt, wenn man der Säure einige Tropfen Iridium- oder Platinchloridlösung hinzufügt; ebenso, wenn man das Zinn mit Kupfer, Silber oder Platin in Berührung bringt.

Fügt man zu einer heissen concentrirten Lösung von Kaliumbichromat Salzsäure und Zinn, so löst sich letzteres zu Chlorid auf, indem es zugleich das Bichromat reducirt:

$$3Sn + 2K_2Cr_2O_7 + 28HCl = 3SnCl_4 + 2Cr_2Cl_6 + 4KCl + 14H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinn macht sich die reducirende Wirkung desselben geltend. Concentrirte Schwefelsäure, die am lebhaftesten einwirkt, löst nach CALVERT und JOHNSON (26) das Zinn unter Entwicklung von schwefliger Säure; Schwefelsäure von 60° B. entwickelt schweflige Säure und wenig Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung. Noch verdünntere Schwefelsäure giebt beim Erhitzen mit Zinn schweflige Säure mit viel

Schwefelwasserstoff; bei überschüssigem Zinn entsteht schwerlösliches, schwefelsaures Zinnoxydul. MUIR und HOBBS (27) machen über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentrationsgrade auf Zinn folgende Angaben:

$H_2SO_4 + H_2O$ entwickelt bei 20 bis 25°: Spuren von Schwefelwasserstoff, kleiner Niederschlag von Schwefel.

$H_2SO_4 + 2H_2O$ bei 20 bis 25°: keinen Schwefelwasserstoff, giebt schwach Schwefel und Spuren schwefliger Säure.

$H_2SO_4 + 2H_2O$ bei 110 bis 120°: wenig Wasserstoff, merklich Schwefelwasserstoff, viel schweflige Säure und wenig Schwefel.

$H_2SO_4 + 3H_2O$ bei 20 bis 25°: keine Einwirkung.

$H_2SO_4 + 3H_2O$ bei 110 bis 120°: viel Schwefelwasserstoff, Spuren von schwefliger Säure, keinen Schwefel.

$H_2SO_4 + 5H_2O$ bei 110 bis 120°: Wasserstoff mit Spuren von Schwefelwasserstoff.

Eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser löst Zinn schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickoxydul und Bildung von Stannosulfat [BASSET (28)].

Zinn wirkt auf Chlorsulfosäure schon in der Kälte unter Selbsterhitzung ein; nach HEUMANN und KÖHLER (29) gemäss der Reaction:

$$Sn + 4SO_3HCl = SnCl_4 + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Erwärmt man Zinn mit Pyroschwefelsäure, so färbt sich die Säure in Folge der Bildung von Schwefelsesquioxyd blau, indem Stannosulfat entsteht [DIVERS und SHIMIDZU (30)].

Höchst concentrirte Salpetersäure greift das Zinn nicht an; setzt man aber ein paar Tropfen Wasser zu, so findet eine energische Einwirkung statt, indem z. B. mit einer Säure von 1·4 Vol.-Gew. unter starker Erwärmung und Entwicklung von Stickoxydgas unlösliches Zinnhydroxyd (Metazinnsäure) gebildet wird. In kalter, verdünnter Salpetersäure löst sich das Zinn ohne Gasentwicklung auf, indem Stannonitrat und Ammoniumnitrat entstehen. Wendet man einen grossen Ueberschuss an concentrirter Säure von 1·4 Vol.-Gew. an, so dass keine erhebliche Erhitzung eintritt, so geht nach längerer Berührung auf Zusatz von viel Wasser das Zinnoxyd vollständig in Lösung. Nach R. WEBER (31) wird durch starke Salpetersäure bei Abkühlung nur die Hälfte des Zinns in Nitrat übergeführt.

Pflanzensäuren greifen Zinn wenig an, ebenso einige Salzlösungen, wie Alaun, Salmiak, Weinstein. Aus der dabei entstandenen Zinnoxydulsalzlösung scheidet sich nach einiger Zeit schlammiges Zinnhydroxyd ab. Nach R. WAGNER (32) wirkt bei Zutritt von kohlensäurefreier Luft Aetznatron energisch auf Zinn, Natriumcarbonatlösung wenig, noch weniger Alkalichloride, Salmiak, Kaliumsulfat und Chlormagnesium, gar nicht destillirtes Wasser und Kalkwasser. Bei Zutritt von Kohlensäure und Luft ist die Einwirkung der Lösungen auf Zinn gänzlich gehindert, nur Salpeterlösung wirkt sehr wenig lösend.

Zinn wird beim Erwärmen im Chlorgas unter Wärmeentwicklung in Zinnchlorid übergeführt; in Form von Stanniol schon bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenn das Chlor völlig trocken ist (solches Chlorgas greift Natrium nicht an) [COWPER (33)]. Auch Phosphorchlorid führt Zinn in Chlorid über [GOLDSCHMIDT (34)], $Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3$. Mit Brom und Jod bildet Zinn das Bromid $SnBr_4$, bezw. Jodid SnJ_4; mit Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen Zinnmono- und disulfid, mit geschmolzenem Schwefelnatrium Zinn-

sulfür [Kühn (35)]; mit Ammoniumpolysulfid entsteht sulfozinnsaures Ammoniak [Priwoznik (36)].

Das Emissionsspectrum des Zinns enthält nach Thalén die folgenden Linien:

Spectralfarbe:	Wellenlänge in $\mu\mu$:	Intensität:
Orange	6452·0	1
Gelb	5798·0	1
	5680·0	2
	5588·5	1
	5662·5	1
	5368·5	5
	5442·5	4
Grün	5332·0	2
	5289·5	5
	5224·0	4
	5100·5	3
	5021·0	5
	4923·0	4
Blau	4858·0	3
	4584·0	2
Indigo	4524·0	1

Nach Becquerel (37) sind Linien im Ultraroth des Emissionsspectrums von dampfförmigem Zinn: $\lambda = 1083$ und $\lambda = 1199$. Wenn man etwas Zinnchlorür in der Wasserstoffgasflamme verflüchtigt, so färbt sich diese blau, indem an den Rändern weisse Zinnoxyddämpfe sichtbar werden. Der Kern der Flamme erscheint, wie Salet (38) beobachtet hat, aus zwei concentrischen Cylindern gebildet, von denen der innere blau, der äussere schwach carminroth gefärbt erscheint. Der erstere giebt ein continuirliches Spectrum, die blaue Flamme ein Bandenspectrum, der carminrothe Cylinder eine einzige Spectrallinie bei 610 neben einer diffusen Bande bei 618. Wenn man die Flamme durch einen Wasserstrom abkühlt, so nimmt sie in der Nähe des abkühlenden Körpers eine schöne rothe Färbung an, welche nur die Linie 610 liefert. Diese fällt zusammen mit der Linie Liβ des Lithium-Spectrums (?). Wenn man den Wasserstoff über erwärmtes Zinnbromür leitet oder in die eben beschriebene Flamme einen Tropfen Brom bringt, so wird der blaue Kern hellgrün, während die Flamme blau bleibt. Der grüne Kern giebt ein continuirliches Spectrum. Mit Zinnjodür erhält man einen gelblichen Kern. Diese Zinnverbindungen geben also in der Wasserstoffflamme je drei Spectren, von denen zwei ihnen gemeinsam sind, und das dritte continuirlich ist. Das erste, charakterisirt durch die Linie 610, entspricht einer reducirenden Atmosphäre mit mässig hoher Temperatur und ist vielleicht das primäre Spectrum des Zinns. Das zweite entsteht bei höherer Temperatur in der Oxydationszone und wird durch Zinnoxyd hervorgebracht. Das dritte entspricht einer relativ niedrigen Temperatur und scheint von dem nicht zersetzten Salz hervorgebracht zu werden.

Das Atomgewicht des Zinns wurde von Gay-Lussac (39) 1811 durch Oxydation von Zinn zu Zinnoxyd mittelst Salpetersäure zu Sn = 117·35 (H = 1) bestimmt. Berzelius (40) fand 1812 nach derselben Methode Sn = 117·6, Dumas (41) erhielt 1850 durch Oxydation von reinem Zinn, welches aus Zinnchlorid dargestellt war, mittelst Salpetersäure die Zahl 117·29, nach dem Glühen

des Oxyds im Platintiegel 117·78. VAN DER PLAATS (42) fand 1885 durch Oxydation von reinem Zinn und Reduction des Zinnoxyds zu Metall im Mittel von 7 Analysen Sn = 118·07. BONGARTZ und CLASSEN (43) erhielten 1888 durch Oxydation von reinem Zinn, durch Elektrolyse von Zinnchlorid-Ammoniumchlorid, Zinnchlorid-Kaliumchlorid, sowie von Zinnbromid im Mittel Sn = 118·7745, aus den elektrolytischen Versuchen allein Sn = 119·1 (O = 16). L. MEYER und SEUBERT berechnen 117·35 (H = 1), und OSTWALD giebt als wahrscheinlichste Zahl Sn = 118·10 (O = 16).

Werthigkeit des Zinns. Im periodischen System gehört das Zinn der vierten oder Kohlenstoffgruppe an. Es bildet als vierwerthiges Element die dem CO_2, SiO_2 etc. analoge Verbindung SnO_2, die Haloïdverbindungen $SnCl_4$ etc., überhaupt die Zinnoxyd- oder Stanniverbindungen. In den Zinnoxydul- oder Stannoverbindungen dagegen verhält sich das Zinn wie ein zweiwerthiges Metall, z. B. in den Verbindungen SnO und $SnCl_2$. Man kann auch in einigen Stannoverbindungen eine Doppelbindung annehmen, so dass diese sich dem Aethylentypus anreihen und Sn_2O_2, Sn_2Cl_4 etc. zu schreiben sein würden. Dem entsprechen theilweise die gefundenen Dampfdichten bei niedriger Temperatur. Indessen ist jedenfalls die gegenseitige Bindung zwischen zwei Zinnatomen in den Stannoverbindungen eine sehr lose.

Legirungen des Zinns (44).

Das Zinn vereinigt sich mit fast allen Metallen und giebt häufig gut krystallisirende Legirungen. Einige Legirungen sind von technischer Wichtigkeit.

Aluminium und Zinn. Beide Metalle vereinigen sich in allen Verhältnissen. Schon wenige Procente Zinn vermögen die Eigenschaften des Aluminiums erheblich zu verändern. Die Legirungen mit mehr als 30 % Aluminium sind silberweis, porös und spröde. HIRZEL hat beide Metalle nach bestimmten Atomverhältnissen zusammengeschmolzen und die folgenden specifischen Gewichte für die Lösungen bestimmt.

	Spec. Gew.
$AlSn_3$	6·536
$AlSn$	5·454
Al_2Sn	4·744
Al_4Sn	4·025
Al_6Sn	3·583

Antimon und Zinn. Die Legirungen sind weiss, hart und klingend. Die Vereinigung beider Metalle erfolgt unter Feuererscheinung. Technisch werthvolle Legirungen sind das Britanniametall, aus 90 Thln. Zinn und 10 Thln. Antimon oder 92 Thln. Zinn, 6 Thln. Antimon und 2 Thln. Kupfer bestehend, das Weissmetall oder Weissguss, welches für Zapfenlager benutzt wird und z. B. aus 72 Thln. Zinn, 26 Thln. Antimon und 2 Thln. Kupfer besteht. Aehnliche Legirungen sind ferner das Pewter-Metall, welches zur Herstellung von Gefässen benutzt wird, aus 89·3 Thln. Zinn, 7·1 Thln. Antimon, 1·8 Thln. Kupfer, 1·8 Thln. Wismuth bestehend, das Métall argentin aus 85·5 Thln. Zinn und 14·5 Thln. Antimon, das Asberrymetall aus 77·8 Thln. Zinn, 10·4 Thln. Antimon, 2·8 Thln. Zink u. a. m. Ein Zusatz von Blei vermindert erheblich die Dehnbarkeit und den Glanz solcher Legirungen.

LONG giebt folgende Tabelle über die Dichtigkeiten von Antimonzinnlegirungen:

Zusammensetzung			Specifische Gewichte			
					Differenz	
Antimon	Zinn	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	Ausdehnung	Zusammenziehung
92·6	7·4	$Sb_{12}Sn$	6·739	6·752	0·013	—
89·2	10·8	Sb_8Sn	6·747	6·770	0·023	—
88·1	11·9	Sb_4Sn	6·781	6·817	0·036	—
67·7	32·3	Sb_2Sn	6·844	6·889	0·045	—
51·4	48·6	$SbSn$	6·929	6·984	0·055	—
34·5	65·5	$SbSn_2$	7·023	7·082	0·059	—
26·0	74·0	$SbSn_3$	7·100	7·133	0·033	—
17·4	82·6	$SbSn_5$	7·140	7·186	0·046	—
9·5	90·5	$SbSn_{10}$	7·208	7·234	0·026	—
5·0	95·0	$SbSn_{20}$	7·276	7·262	—	0·014
2·1	97·9	$SbSn_{50}$	7·279	7·281	0·002	—
1·0	99·0	$SbSn_{100}$	7·284	7·287	0·003	—

Blei und Zinn lösen sich in geschmolzenem Zustande in allen Verhältnissen auf. Merkwürdiger Weise vermag ein Bleizusatz die Härte des Zinns zu erhöhen. Die Legirungen sind weisser als Zinn. Die härteste und zäheste derselben entspricht der Formel $PbSn_5$; sie besitzt die $1\frac{1}{2}$ fache Härte des Zinns, die $2\frac{1}{2}$ fache Härte des Bleis. Ueber die Volumgewichte der Zinnbleilegirungen macht LONG folgende Angaben:

Zusammensetzung			Specifische Gewichte		Ausdehnung
Zinn	Blei	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	
77·0	23·0	Sn_6Pb	7·927	7·948	0·021
69·0	31·0	Sn_4Pb	8·188	8·203	0·015
52·7	47·3	Sn_2Pb	8·779	8·781	0·002
35·8	64·2	$SnPb$	9·460	9·474	0·014
21·8	78·2	$SnPb_2$	10·080	10·136	0·056
12·2	87·8	$SnPb_4$	10·590	10·645	0·055
8·5	91·5	$SnPb_6$	10·815	10·857	0·042

Aehnliche Angaben macht RICHE (45). Die Schmelzpunkte in folgender Tabelle sind theils von PILLICHODY und LEDEBUR, theils von KUPFFER bestimmt worden.

Zusammensetzung			Schmelzpunkte	
Zinn	Blei	Atomverhältniss	nach P. oder L.	nach KUPFFER
83·3	16·7		205	
74	26	Sn_5Pb	—	194
69·5	30·5	Sn_4Pb	187	189
63·0	37·0	Sn_3Pb	181	186
53·2	46·8	Sn_2Pb	197	196
50·0	50·0	—	202	—
45·6	54·4	Sn_3Pb_2	210	—
36·2	63·8	$SnPb$	235	241
77·2	72·8	Sn_2Pb_3	246	—
22·1	77·9	$SnPb_2$	270	289
15·9	84·1	$SnPb_3$	283	293
12·5	87·5	$SnPb_4$	292	—

Da der Schmelzpunkt des reinen Zinns bei etwa 230°, der des reinen Bleis bei etwa 330° liegt, so ergiebt sich, dass die Bleizinnlegirungen mit höherem Zinngehalt als 40% bei niedrigerer Temperatur schmelzen, als selbst das reine Zinn.

Wenn man eine Bleizinnlegirung an der Luft schmilzt, so oxydirt sich dieselbe leicht, und wenn man die oberen Oxydschichten abhebt, so sieht man, dass das Zinn in stärkerem Verhältniss oxydirt wird, als das Blei. Dies hat seinen Grund darin, dass die Oxydationswärme des Zinns (zu SnO_2) grösser ist (57 Cal.), als die Bildungswärme des Bleioxyds (PbO, 25·5 Cal.). Eine Legirung von 1 Thl. Zinn mit 4 bis 5 Thln. Blei glimmt beim Erhitzen wie Schwamm. Das Oxydationsprodukt, vielleicht eine Verbindung beider Oxyde, wird in der Emailfabrikation benutzt.

Man legirt das Zinn mit Blei, um ein Metall zu erzielen, welches billiger, geschmeidiger und zum Guss geeigneter ist als reines Zinn. Häufig angewendete Legirungen sind z. B. die folgenden:

	Zinn	Blei
für Gefässe und Hohlmaasse	82	18
für Löffel	80	20
für Schüsseln, Teller	92	8
für Stanniol zur Umwicklung von Thee, Chokolade u. dergl.	36	64
für Röhren in Syphonflaschen	56—74	44—26
für Spielzeug, Zinnsoldaten	50	50
für Orgelpfeifen	71	29
für Fahluner oder Zinn-Diamanten zu Theaterschmuck u. dergl.	60	40

Das sogen. Schnellloth, welches sehr geeignet zum Löthen von Kupfer, Messing, Zinn, Zink, Blei, Weissblech u. dergl. ist, besteht aus Zinnbleilegirungen. Es geben 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn gewöhnliches, 1 Thl. Blei und 2 Thle. starkes Schnellloth. 5 Thle. Zinn und 3 Thle. Blei liefern das leichtflüssigste Gemisch. Man erhält es, indem man gleiche Theile der Metalle zusammenschmilzt, das Gemisch abkühlt, dann das Flüssigbleibende von dem zuerst Erstarrenden abgiesst und letzteres als Loth, sogen. Sickerloth, verwendet. Die Schmelzpunkte solcher zum Löthen verwendeten Legirungen sind folgende:

10 Thle. Zinn + 20 Thle. Blei 240°	10 Thle. Zinn + 6 Thle. Blei 181°
10 Thle. „ + 15 Thle. „ 223°	10 Thle. „ + 5 Thle. „ 185°
10 Thle. „ + 10 Thle. „ 200°	10 Thle. „ + 4 Thle. „ 190°.

Die Zinnbrillanten werden in der Weise angefertigt, dass man facettirt geschliffene Glaskörper in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzte Legirung taucht und sofort wieder herauszieht. Es bleibt an dem Glase eine dünne Schicht des erstarrten Metalls hängen, welche sich leicht ablösen lässt und dann einen stark glänzenden Abdruck der geschliffenen Fläche des Glases darstellt.

Beim Erstarren einer in eine Form ausgegossenen Blei-Zinnlegirung zeigen sich gewisse Erscheinungen, welche eine Schätzung des Zinngehaltes ermöglichen (Zinnprobe). Reines Zinn erstarrt mit rein weisser, glänzender Oberfläche, zuweilen mit einer Einsenkung in der Mitte, welche eine beginnende Krystallisation zeigt. Eine Legirung von 4 Thln. Zinn mit 1 Thl. Blei bedeckt sich auf der ganzen Oberfläche mit feinen, nadelförmigen Krystallbildungen, wodurch der Glanz des reinen Zinns verschwindet. Bei der Legirung 2 Zinn + 1 Blei erscheinen weissliche, rundliche, von vertieften Linien eingefasste kleine Flecken

oder Warzen. Bei der Legirung 1 Zinn + 1 Blei sind diese Warzen grösser und höher. Bei der Legirung 4 Blei + 1 Zinn sind diese Flecke verschwunden; die anfänglich glänzende Oberfläche überzieht sich mit einer dünnen Haut und wird glanzlos und matt. Reines Blei endlich erstarrt mit glänzender Fläche, auf welcher Andeutung von Krystallisation ersichtlich ist.

Cadmium und Zinn. Die Legirungen von Zinn und Cadmium sind sehr dehnbar und leicht schmelzbar. Der Schmelzpunkt der Legirung Sn_2Cd liegt z. B. bei 173·8°. MATTHIESSEN giebt über die specifischen Gewichte solcher Legirungen die folgende Tabelle.

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht		Ausdehnung	Zusammenziehung
Zinn	Cadmium	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet		
86·1	13·9	Sn_6Cd	7·434	7·456	0·022	—
80·5	19·5	Sn_4Cd	7·489	7·524	0·035	—
73·2	26·8	Sn_3Cd	7·690	7·687	—	0·003
50·8	49·2	SnCd	7·904	7·905	0·001	—
34·1	65·9	$SnCd_2$	8·139	8·137	—	0·002
20·5	79·5	$SnCd_4$	8·336	8·335	—	0·001
14·7	85·3	$SnCd_6$	8·432	8·424	—	0·008

Eisen und Zinn. Durch Zusammenschmelzen von Eisen und Zinn erhält man nach BERGMANN zwei Schichten. Die eine enthält 21 Thle. Zinn auf 1 Thl. Eisen und bildet eine dehnbare Legirung, die etwas härter ist und etwas dunklere Farbe hat, als Zinn. Die andere enthält 2 Thle. Eisen und 1 Thl. Zinn, ist wenig dehnbar und sehr hart. Im allgemeinen sind Eisen-Zinnlegirungen sehr spröde. KARSTEN hat durch Zusammenschmelzen von dünnem Eisenblech und Zinn in Weissgluth harte und spröde Legirungen von ungefähr der Zusammensetzung Fe_4Sn hergestellt. Aehnliche Legirungen werden beim Zinnerzschmelzen und beim Pauschen eisenhaltigen Zinns als sogen. Dörner (pag. 520) erhalten. Bei der Weissblechfabrikation entsteht zunächst eine harte Legirung aus 6 Thln. Zinn und 1 Thl. Eisen.

Einige Eisen-Zinnlegirungen sind krystallisirt. LASSAIGNE hat eine solche durch wiederholte Destillation von Zinnamalgam in einer eisernen Retorte erhalten. Wenn das Quecksilber abdestillirt ist, giesst man das geschmolzene Zinn ab; die zurückbleibenden Krystalle sind mit Zinn bedeckt, welches man mit Salzsäure weglösen kann, wobei die Krystalle nur sehr wenig angegriffen werden. Man hat so Nadeln von 5 bis 8 Millim. Länge und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Millim. Breite erhalten, welche den Glanz und die Farbe von polirtem Stahl besitzen. Ihre Dichtigkeit bei 18° ist 8·373, sie sind spröde und schmelzen erst bei starker Weissgluth. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $SnFe_3$. Von Königswasser werden sie nicht gelöst. Ihr in eine Flamme geworfenes Pulver verbrennt mit lebhaftem Funkensprühen.

H. STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON (47) haben bei der Darstellung von titansaurem Zinnoxydul, das sie mit Kieselsäure zersetzten, um Rutil zu erhalten, oft breite, glänzende Blätter durch Auskrystallisiren aus ihrer Lösung in metallischem Zinn erhalten. Man kann die Krystalle von dem überschüssigen Zinn durch Behandlung der Masse mit Salzsäure, welche die ersteren kaum angreift, trennen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel FeSn. Beim Auflösen von ostindischem Zinn in Salzsäure bleibt nach NÖLLNER oft ein unlöslicher

Rückstand als krystallinisches Pulver, welches in Königswasser löslich ist, das Vol.-Gew. 7·446 und die Zusammensetzung $FeSn_2$ hat.

Neben der Legirung Cu_3Sn_7, welche bei der Verarbeitung der Zinnerze von Schlaggenwald erhalten wird, hat RAMMELSBERG auch feine, hellgraue, prismatische Nadeln beobachtet, welche von Salzsäure nur langsam angegriffen werden, das Vol.-Gew. 7·534 haben und nach der Formel $FeSn_5$ oder $FeSn_6$ zusammengesetzt sind.

Gold und Zinn. Die Gold-Zinnlegirungen sind hart und spröde und bilden sich unter Contraction. So hat die Legirung Au_2Sn nach MATTHIESSEN statt der mittleren theoretischen Dichtigkeit 14·028 die Dichtigkeit 14·243. Die Legirungen, welche weniger Zinn enthalten, als der Formel Sn_6Au entspricht, sind nicht krystallinisch. Die Legirung Sn_8Au hat körnigen Bruch, und die mit höherem Zinngehalt haben grosse Neigung zur Krystallisation. Nach LEDEBUR krystallisiren alle Goldzinnlegirungen mit einem Goldgehalt von 27 bis 43 % viergliedrig. MATTHIESSEN und v. BOSE haben voluminöse Krystalle von der Formel Au_2Sn_{10} erhalten; ihre Farbe ist die des Zinns; sie nehmen aber infolge einer oberflächlichen Oxydation eine Bronzefarbe an.

HOLZMANN giebt folgende specifische Gewichte für Goldzinnlegirungen an:

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht		Ausdehnung	Zusammenziehung
Zinn	Gold	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet		
96·6	8·4	$Sn_{20}Au$	7·441	7·446	0·005	—
90·7	9·3	$Sn_{15}Au$	7·801	7·786	—	0·015
84·2	15·8	Sn_9Au	8·118	8·092	—	0·026
77·9	22·1	Sn_6Au	8·470	8·452	—	0·018
70·3	29·7	Sn_4Au	8·931	8·951	0·020	—
63·8	36·2	Sn_3Au	9·405	9·407	0·002	—
59·5	40·5	Sn_5Au_2	9·715	9·743	0·028	—
24·0	46·0	Sn_2Au	10·168	10·206	0·038	—
47·0	53·0	Sn_3Au_2	10·794	10·885	0·091	—
37·0	63·0	SnAu	11·833	11·976	0·145	—
22·7	77·3	$SnAu_2$	14·243	14·028	—	0·215
12·8	87·2	$SnAu_4$	16·367	15·913	—	0·454

Kalium und Zinn vereinigen sich beim Erhitzen im Verhältniss von 2 zu 7 Thln. unter schwacher Lichtentwicklung. Die Legirung ist weniger leicht schmelzbar als Zinn. Die kaliumreicheren Legirungen entzünden sich oft an der Luft und zersetzen Wasser. Man kann sie auch durch Glühen von Zinn oder Zinnoxyd mit Weinstein erhalten.

Kobalt und Zinn bilden eine bläulich-weisse, dehnbare Legirung.

Kupfer und Zinn. Sofern die Kupferzinnlegirungen krystallisiren, gehören die Krystalle dem sechsgliedrigen System an. Eine Legirung aus 19 Thln. Kupfer und 81 Thln. Zinn (Cu_3Sn_4), aus der Verarbeitung der Schlackenwalder Erze stammend, beschreibt RAMMELSBERG (47a) als weisse, an den Enden goldgelbe hexagonale Prismen vom Vol.-Gew. 6·994. Nicht krystallisirte Kupferzinnlegirungen bilden den Hauptbestandtheil der Bronzen.

Die Bronze (*brunus aes*) ist schon vorhistorischen Völkern bekannt gewesen. Wenn auch die früher allgemein giltige Annahme, dass dem Eisenzeit-

alter ein Bronzezeitalter vorauf gegangen sei, nicht als zutreffend anzusehen ist (vergl. den Art. Eisen, dieses Handwörterbuch Bd. III, pag. 479), so ist doch sicher die Bronze viel länger bekannt als Gusseisen, und ihr Gebrauch scheint auch in prähistorischen Zeiten viel allgemeiner gewesen zu sein, als das des gleichzeitig oder früher benutzten schmiedbaren Eisens, da sie vor diesem eben den Vortheil der Giessbarkeit voraus hatte. Ob die Erfindung dieser Legirung durch Zusammenschmelzen der Metalle oder durch gemeinsame Verhüttung von Kupfer- und Zinnerzen gemacht worden ist, kann wohl kaum sicher festgestellt werden. An manchen Stellen, wie in Cypern, auf Santorin, in Troja, im Pfahlbau von Finelz in der Schweiz, sind Spuren einer alten Kupferkultur aufgefunden worden. Einige Naturvölker, wie die Indianer Nordamerikas, die Damaras in Südafrika, waren längst im Besitz von Kupfergeräten, als sie mit Europäern in Berührung kamen. Ob aber die Kupfergewinnung und -Bearbeitung stets dem Bronzeguss voraufgegangen ist, wird dadurch nicht bewiesen. Die prähistorischen Bronzefunde lassen nicht darauf schliessen, dass die Fundstätten auch die Ursprungs- oder gar Erfindungsstätten der Bronze gewesen seien; denn das gleichzeitige Vorkommen von Kupfer- und Zinnerzen ist nicht sehr häufig. Man nimmt drei ursprüngliche Centren der Bronzecultur an, ein mediterranes, ein mittelasiatisches und ein mittelamerikanisches. Letzteres umfasst die Bronzecultur der Inkaperuaner. Zu dem mediterranen Gebiet gehört das uralte Bronzeland Etrurien, wo Zinnerze neben den Kupferminen von Montieri vorkommen. Von hier aus haben wahrscheinlich die Völker nördlich von den Alpen ihre Bronzegeräthe erhalten; so scheinen die berühmten Bronzefunde des Gräberfeldes von Hallstadt im Salzkammergut nicht einheimischen Ursprungs zu sein. Egyptische Bronzegegenstände kennt man aus den ersten pharaonischen Epochen. Unter den RAMSES existirten grosse Giessereien im Lande Ataka, welche die verschiedenartigsten Werkzeuge und Schmucksachen anfertigten. Das dazu erforderliche Zinn wurde von Karawanen aus Kleinasien und vom Kaukasus herbeigeholt. Werkzeuge, Messer und Aexte, welche von den alten Peruanern herrühren, bestehen aus einer Legirung von 94 Thln. Kupfer und 6 Thln. Zinn mit einigen Tausendstel Eisen und Blei. Im alten Griechenland erreichte der Bronzeguss und seine Bearbeitung eine hohe Stufe künstlerischer Vollendung.

Während die Bronze in jenen ältesten Zeiten wohl häufig durch Verschmelzen zinnführender Kupfererze hergestellt wurde, geschieht dies jetzt stets durch Legirung der fertigen Metalle. Kleinere Mengen schmilzt man im Tiegel, grössere im Heerdflammofen ohne Tiegel. Man bringt zuerst das Kupfer, das schwerer schmelzbare Metall, in Fluss und setzt dann das Zinn zu. Sollen noch andere Metalle, wie Zink, Blei, zugesetzt werden, so empfiehlt es sich, diese zunächst zu einer Legirung zu vereinigen, welche dann dem geschmolzenen Kupfer zugesetzt wird. Oder man legirt zunächst einen kleineren Theil des Kupfers mit dem Zinn u. s. w., um eine etwas strengflüssigere Legirung zu erhalten und setzt diese dann zu dem Kupfer.

Die Kupferzinnlegirungen zeigen häufig die Erscheinung der Saigerung. Aus kupferreichen Legirungen scheiden sich in den langsamer erkaltenden Stellen der Gussstücke zinnreichere Krystalle aus, welche durch ihre hellere Farbe sich von der eigentlichen Legirung unterscheiden, die sogen. Zinnflecke. Nach RICHE sind bei Legirungen, welche mehr als 50% Zinn enthalten, die oberen Querschnitte zinnreicher, die unteren kupferreicher. Durch Zusatz kleiner Mengen Zink wird die Saigerungsfähigkeit herabgemindert.

RIEFFEL (48) giebt an, dass in der Legiruug CuSn die charakteristischen Eigenschaften beider Metalle fast verschwunden sind. Die Legirung bildet grosse, grauweisse Krystallblätter vom Schmp. 400°, ist hart, nicht dehnbar. Die kupferreicheren Legirungen nähern sich in ihren Eigenschaften dem Kupfer. Alle sind wie das Kupfer im geschmolzenen Zustande dichter, als im festen. Sie sind zäher und härter als Kupfer.

RICHE (53) sowie THURSTON haben die specifischen Gewichte von Kupferzinnlegirungen mit folgenden Ergebnissen ermittelt:

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht nach RICHE				Spec. Gew. nach THURSTON			
Kupfer	Zinn	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	Ausdehn.	Zusammenziehung	Gefunden	Berechnet	Ausdehn.	Zusammenziehung
98·10	1·90	$SnCu_{66}$	—	--	—	—	8·564	—		
96·27	3·73	$SnCu_{48}$	—	—	—	—	8·649	8·712	0·063	—
92·80	7·20	$SnCu_{34}$	—	—	—	—	8·694	—	—	—
89·00	11·00	$SnCu_{16}$	8·84	8·69	—	0·15	—	—	—	—
86·57	13·43	$SnCu_{13}$	—	—·	—	—	8·681	8·534	—	0·147
84·33	15·67	$SnCu_{10}$	8·87	8·60	—	0·27	—	—	—	—
80·00	20·00	—	—	—	-	—	8·740	8·444	—	0·296
79·02	20·98	$SnCu_{7}$	8·72	8·50	—	0·22	—	—	—	—
76·32	23·68	$SnCu_{6}$	8·72	8·46	—	0·26	—	—	—	—
72·91	27·09	$SnCu_{5}$	8·62	8·40	—	0·22	—	—	—	—
70·00	30·00	—	—	—	—	—	8·932	—	—	—
68·25	31·75	$SnCu_{4}$	8·75	8·32	—	0·43	8·938	8·250	—	0·688
61·71	38·29	$SnCu_{3}$	8·91	8·21	—	0·70	8·970	8·150	—	0·820
56·32	43·68	$Sn_{5}Cu_{12}$	—	—	—	—	8·682	—	-	—
51·80	48·20	$SnCu_{2}$	8·15	8·04	—	0·11	8·560	7·999	—	0·561
44·63	55·37	$Sn_{2}Cu_{3}$	8·06	7·93	—	0·13	8·312	7·893	-	0·419
41·74	58·26	$Sn_{3}Cu_{4}$	—	—	—	—	8·302	—	—	—
34·95	65·05	SnCu	7·90	7·79	—	0·11	8·013	7·755	—	0·258
24·38	75·62	$Sn_{5}Cu_{3}$	—	—	—	—	7·835	—	—	—
21·18	78·82	$Sn_{2}Cu$	7·59	7·58	—	0·01	7·770	7·566	—	0·204
15·19	84·81	$Sn_{3}Cu$	7·44	7·50	0·06	—	7·657	7·487	—	0·170
11·84	88·16	$Sn_{4}Cu$	7·31	7·46	0·15	—	4·552	7·443	—	0·109
9·70	90·30	$Sn_{5}Cu$	7·28	7·43	0·15	—	7·492	7·415	—	0·077
4·29	95·71	$Sn_{12}Cu$	—	7·43	—	—	7·360	7·346	-	0·014
1·11	98·89	$Sn_{48}Cu$	—	—	—	—	7·305	—	—	—
0·55	99·53	$Sn_{96}Cu$	—	—	—	—	7·299	—	—	—

Man sieht, dass bei einem Zinngehalt unter 10 % die Legirung specifisch leichter als reines Kupfer ist. Von 10 % Zinngehalt ab zeigen die Legirungen eine mit dem Zinngehalt sich steigernde Verdichtung. Von 20 % Zinn ab nimmt diese Contraction derart zu, dass das specifische Gewicht der Legirungen mit wachsendem Zinngehalt zu- statt abnimmt, bis es in der Legirung mit 38·3 % Zinn ($SnCu_3$) sein Maximum erreicht.

Durch Ablöschen der auf Rothgluth erhitzten Kupferzinnlegirungen in Wasser, sowie durch abermaliges Erhitzen und langsames Abkühlen ändert sich das Volumgewicht derselben. RICHE fand, dass das Volumgewicht der Kupferzinnlegirungen mit 18 bis 21 % Zinn durch wiederholtes Ablöschen fortschreitend gesteigert wird, während Ausglühen in niederem Maasse den entgegengesetzten Erfolg hervorbringt. Bei zinnärmeren Legirungen (6 bis 12 % Zinn) ist dies nicht der Fall, sondern es tritt durch wiederholtes Ausglühen und Ab-

löschen eine geringe Veränderung des specifischen Gewichts ein, und ein einmaliges Ausglühen ergiebt oft eine Dichtigkeitszunahme.

In Bezug auf die Festigkeit der Kupferzinnlegierungen hat THURSTON ausführliche Versuche angestellt. Es ergiebt sich aus denselben, dass die Festigkeit des Kupfers durch Zusatz des an sich wenig festen Zinns erheblich gesteigert werden kann, und dass diese Steigerung in Bezug auf relative und absolute Festigkeit bei einem Zinngehalt von etwa 17·5% ihr Maximum erreicht, während bei höherem Zinngehalt eine rasche Abnahme der Festigkeit eintritt. Die rückwirkende Festigkeit erreicht ihr höchstes Maass bei etwa 30% Zinn. Mit dem Zinngehalt wächst aber auch die Sprödigkeit der Legirung, bis erst von 50% Zinn an in dieser Beziehung die Eigenschaften der Legirungen sich denen des reinen Zinns nähern. Für die Technik sind daher Legirungen von über 20% Zinn ziemlich werthlos. Durch Zusatz geringer Mengen Phosphor in Form von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zu kupferreichen Kupferzinnlegirungen lässt sich, indem der Phosphor Metalloxyde, die im Metall gelöst waren, reducirt, die Festigkeit der Legirungen merklich steigern, die Sprödigkeit verringern (Phosphorbronze).

In Bezug auf die Härte der Kupferzinnlegirungen haben CALVERT und JOHNSON folgende Verhältniszahlen gefunden.

Zinn	1
Kupfer	11·1
93 Thle. Kupfer + 7 Thle. Zinn . . .	22·2
91·5 „ „ + 8·5 „ „ . . .	23·6
89 „ „ + 11 „ „ . . .	28·5
84·3 „ „ + 15·7 „ „ . . .	34
21·2 „ „ + 78·8 „ „ . . .	5
10 „ „ + 90 „ „ . . .	3·3

Nach RICHE, welcher ähnliche Zahlen angiebt, hat die Legirung CuSn (35% Cu) die grösste Härte. Wie schon D'ARCET angegeben hat, wird die Härte der Kupferzinnlegirungen mit 18 bis 22% Zinn durch Erhitzen und Ablöschen verringert; sie werden, wie es in der Technik heisst, angelassen. Ein geringer Zusatz von Eisen oder Mangan erhöht die Härte der Legirungen merklich.

Der Schmelzpunkt der Kupferzinnlegirungen scheint mit zunehmendem Kupfergehalt immer niedriger zu werden; doch wird die Ermittelung wegen der Saigerung der geschmolzenen Legirung beim Abkühlen und wegen der hohen Temperaturen unsicher. RICHE fand die Schmelztemperaturen der Legirungen $SnCu_4$ (68·3% Cu) und $SnCu_3$ (62% Cu), welche nach ihm der Saigerung nicht unterworfen sind, zwischen dem Schmelzpunkt des Antimons (584° nach BECQUEREL) und dem Verdampfungspunkt des Cadmiums (720° nach BECQUEREL), so dass man sie auf etwa 650° schätzen kann.

Der Ausdehnungscoëfficient ist nach CALVERT und LOWE bei kleinem Zinngehalt geringer, als der des Kupfers, obgleich reines Zinn sich stärker ausdehnt, als Kupfer. Die Farbe der Kupferzinnlegirungen ist bei einem Zinngehalt von 5 bis 16% rothgelb bis röthlichgelb, bei 20% röthlichgrau, bei 25% röthlichweiss; bei 30% ist die lebhafte Kupferfarbe völlig verdeckt und die Legirung ist weiss; bei noch höherem Zinngehalt wird die Farbe grau.

Gegen chemische Einwirkungen sind die Kupferzinnlegirungen ziemlich widerstandsfähig. CALVERT und JOHNSON fanden, dass sie von Salpetersäure

weniger leicht angegriffen werden, als Kupfer, und zwar sind die zinnärmeren merkwürdiger Weise in höherem Maasse widerstandsfähig, als die zinnreicheren. An der Luft nehmen die kupferreichen Legirungen allmählich eine schöne lichtgrüne oder bräunliche Kruste an, **Patina** genannt, welche grösstentheils aus Hydroxyden und Carbonaten der Metalle besteht.

Die industriell hergestellten Bronzen enthalten ausser Kupfer und Zinn häufig geringe Mengen anderer Metalle, um die Verarbeitung leichter zu machen und um einige Eigenschaften etwas zu verändern. Eine reine Kupfer-Zinnlegirung von bemerkenswerthen Eigenschaften ist die Bronze der chinesischen Gongs oder Tamtams. Dieselbe enthält 19·7 bis 22·8 $\frac{0}{0}$ Zinn und ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 8·948 und 8·909. Dieses Material ist, wie RICHE nachgewiesen hat, zwischen 100 und 200° sehr spröde, ebenso wie in der Kälte und bei Kirschrothgluth, so dass es durch Schläge in Pulver verwandelt werden kann. Aber bei Dunkelrothgluth und etwas unterhalb dieser Temperatur ist es ebenso leicht schmiedbar wie Eisen oder Aluminiumbronze und kann sich unter den stärksten Hämmern ausstrecken lassen, ohne zu brechen, oder mit Leichtigkeit durch wenige Walzenläufe von 14 Millim. auf 1 Millim. Dicke gebracht werden. Bei richtiger geringer Steigerung der Temperatur wird diese Bronze so weich, dass sie sich durch sehr leichte Schläge umbiegen und mit dem Treibhammer bearbeiten lässt.

Die folgende Aufzählung giebt Beispiele einiger für bestimmte Zwecke verwendeten Bronzen:

	Cu	Sn	Zn	Pb	
Geschützbronze für grosses Kaliber	90·10	9·90	—	—	
Desgl. für kleines Kaliber	93·00	7·00	—	—	
Glockenbronze	78·00	22·00	—	—	
Desgl.; englische	80·00	10·10	5·6	4·3	
Spiegelbronze; für Teleskopspiegel	68·80	31·20	—	—	
EDWARD's Spiegelmetall	64·00	32·00	—	—	4 As
SOLLIT's Spiegelmetall	64·40	31·30	—	—	4·1 Ni
Antik Römischer Spiegel	63·40	19·00	—	17·3	
Statuenbronze nach ELSTER	86·66	6·66	3·33	3·33	
Desgl. nach D'ARCET	78·40	2·90	17·2	1·5	
Augsburger Statuenbronze, 16. Jahrh.	90·00	7·00	—	2·3	
Japanische Statuenbronze	92·1	1·0	2·7	—	3·6 Fe
Altegyptischer Dolch	85·0	14·0	—	—	1·0 Fe
Prähistorischer Armring aus Hallstadt	89·1	9·9	—	0·4	0·1 Fe 0·3 Ni 0·1 Ag
Fibula aus Schweizer Pfahlbauten	88·8	6·5	—	3·5	0·2 Fe 1·0 Ni
Altgriechischer Dolch aus Cyprus	88·7	8·5	—	1·5	0·5 Fe 0·3 Co
Chrysochalk, goldähnliche Legirung	90·5	6·5	3·0	—	
Similor, desgl.	83·7	7	9·3	—	
Talmigold	86·4	1·1	12·2	—	0·3 Ni
Kupferscheidemünzen in Deutschland, Frankreich, England etc.	95·0	4·0	1·0	—	
Medaillenbronze	96·0	3·5	0·5	—	
Achsenlager für Lokomotiven	86·0	14·0	2·0	—	
Pumpenstiefel, Hähne u. dergl.	80·0	4·0	24·0	—	

Das Messing, im wesentlichen eine Legirung von Kupfer und Zink, erhält häufig geringe Mengen Zinn zugesetzt, wodurch seine Festigkeit und Zähigkeit erhöht wird. (Vergl. dieses Handwörterb. Bd. XIII., pag. 466 u. ff.)

Phosphorbronze. Da beim Schmelzen von Bronze Metalloxyde, Zinnoxyd und besonders Kupferoxyd, sich in derselben auflösen, welche die Festigkeit der Bronze herabsetzen, so setzt man nach den von Ruolz und de Fontenay, sowie von Küntzel erfundenen Verfahren der Bronze etwas Phosphor zu, wodurch die Oxyde reducirt werden. Diese sogen. Phosphorbronze zeichnet sich durch vortreffliche Eigenschaften aus. Da der Phosphor nur die Reduction bewirken soll, so ist ein Ueberschuss desselben nicht nöthig, und gute Phosphorbronze enthält auch nur sehr wenig Phosphor, z. B.

Kupfer . . .	90·34	90·86	94·70
Zinn	8·90	8·56	4·38
Phosphor . .	0·76	0·19	0·55

Zur Herstellung von Phosphorbronze wird dem geschmolzenen Metallbade Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zugesetzt. Jenes, mit einem Gehalt von 16$\frac{0}{0}$ Phosphor, gewinnt man technisch durch Schmelzen von 2 Thln. granulirtem Kupfer mit 4 Thln. normalem Calciumphosphat und 1 Thl. Kohle; Phosphorzinn mit einem Gehalt bis zu 9$\frac{0}{0}$ Phosphor wird durch Zusammenschmelzen von Zinn und Phosphor erhalten.

Aehnlich reducirend wie Phosphor wirkt ein Manganzusatz zur Bronze; es wird Manganoxydul gebildet und verschlackt. Zur Herstellung der Manganbronze benutzt man eine Legirung von Kupfer mit Mangan, welche durch reducirendes Schmelzen von Manganoxyden mit Kupfer und Kohle gewonnen wird. Man verwendet Legirungen mit 10 bis 30$\frac{0}{0}$ Mangan. Bisweilen setzt man der Bronze mehr von dieser Legirung zu, als zur Reduction der Oxyde erforderlich ist, event. auch noch Zink, nämlich dann, wenn es sich um Erzielung grösserer Festigkeit bei geringerer Härte handelt.

Magnesium und Zinn. Eine Legirung, welche 85$\frac{0}{0}$ Zinn und 15$\frac{0}{0}$ Magnesium enthält, ist bläulich weiss, hart, spröde und zersetzt Wasser.

Natrium und Zinn. Die Natrium-Legirungen entstehen durch Zusammenschmelzen beider Metalle oder durch Glühen von Zinn mit Natriumbitartrat im geschlossenen Gefässe. Dieselben sind spröde.

Die Legirung mit 2$\frac{0}{0}$ Natrium besitzt noch eine gewisse Hämmerbarkeit, lässt sich jedoch durch wiederholte Hammerschläge zertrümmern.

Legirungen mit 5 bis 8$\frac{0}{0}$ Natrium lassen sich bereits leicht zu Pulver zerkleinern, noch leichter die 12proc. Legirung. Letztere bildet eine krystallisirte, frisch gegossen silberweisse Masse.

Die Legirung mit 14$\frac{0}{0}$ Natrium erhält man, indem man zu 6 Gew.-Thln. in einem irdenen Tiegel geschmolzenem Zinn in kleinen Antheilen 1 Gew.-Thl. Natrium bringt, das mit Petroleum benetzt ist. Die aus letzterem sich entwickelnden Dämpfe verhindern den Zutritt der Luft. Wenn alles Natrium verschmolzen ist, rührt man die Masse mit einem Eisenstab um. Nach dem Erkalten hat man eine krystallisirte, silberweisse Legirung, die sich an trockner Luft unverändert hält. Sie ist leicht pulverisirbar und weniger leicht oxydirbar, als die entsprechende Kaliumverbindung.

Die Legirung mit 20$\frac{0}{0}$ Natrium bildet eine fasrige, schön weisse Krystallmasse, die leicht zerreibbar ist. Legirungen, welche 1 Thl. Natrium auf 3 bis

4 Thle. Zinn enthalten, zeigen im Moment des Festwerdens eine beträchtliche Volumzunahme. Die Natrium-Zinnlegirungen sind wie die Kalium-Zinnlegirungen weniger leicht schmelzbar als Zinn; sie oxydiren sich an feuchter Luft. Man verwendet sie zur Darstellung organischer Zinnverbindungen.

Nickel und Zinn geben eine weisse, spröde Legirung, die bei sehr hoher Temperatur verbrennt.

Platinmetalle und Zinn. Platin und Zinn geben, im Verhältniss von 1 zu 1 bis 2 zusammengeschmolzen, unter Feuererscheinung harte, zinnweisse Legirungen, welche schmelzbar und streckbar sind. Die Verbindung Sn_3Pt_2 entsteht, wenn man Platin mit seinem sechsfachen Gewicht Zinn zusammenschmilzt und aus der erkalteten Masse mit Salzsäure das überschüssige Zinn weglöst. Die Legirung bildet Würfel oder fast würfelförmige Rhomboëder.

Palladium und Zinn. Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Palladium mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Zinn erhält man eine Masse, welche nach der Behandlung mit Salzsäure glänzende Krystallblättchen der Legirung Pd_3Sn_2 hinterlässt. Sie sind der Form und Zusammensetzung nach Analoga der Kupfer- bezw. Silberlegirungen Cu_3Sn_2 und Ag_3Sn.

Iridium und Zinn. Wenn man Osmium-Iridium mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Zinn bei starker Rothgluth im Kohletiegel zusammenschmilzt, so erhält man eine Masse, welche bei der Behandlung mit Salzsäure an diese Zinn und Spuren von Iridium abgiebt. Der Rückstand besteht aus krystallisirtem Osmium in Form eines feinen Pulvers, welches man absieben kann, und einer sehr harten Legirung von der Formel Sn_2Ir. Diese bildet grosse, glänzende Würfel, welche von Königswasser nicht angegriffen werden. Bei lebhafter Rothgluth werden sie von Schwefelwasserstoff zersetzt, indem sich Zinnsulfid verflüchtigt und reines Iridium zurückbleibt. [H. STE-CLAIRE-DEVILLE und DEBRAY (49)].

Rhodium und Zinn. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle und Behandlung der Masse mit Salzsäure erhält man eine krystallinische, schwarze und glänzende Legirung von der Zusammensetzung RhSn, welche in hoher Temperatur schmilzt. Chlor bildet mit derselben Zinnchlorid, indem ein rosarother Rückstand von Rhodiumchlorür zurückbleibt.

Ruthenium und Zinn bilden eine sehr schön in Würfeln krystallisirende Legirung Sn_2Ru, die an Glanz und Grösse der Krystalle das krystallisirte Wismuth noch übertrifft. Zur Darstellung erhitzt man Ruthenium mit dem 15fachen Gewicht Zinn im Kohletiegel. Nach Behandlung der erkalteten Masse mit Salzsäure hinterbleibt eine Geode mit prächtigen Krystallen.

Quecksilber und Zinn. Zinn löst sich sehr leicht in Quecksilber auf, wobei eine Temperaturerniedrigung eintritt. 3 Thle. Quecksilber geben mit 1 Thl. Zinn ein in Würfeln krystallisirendes Amalgam. Die specifische Wärme pro Grm. der Legirung HgSn ist 0·0729; die der Legirung $HgSn_2$ 0·0659. Ueber die specifischen Gewichte von Zinnamalgamen macht HOLZMANN (50) folgende Angaben:

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht		Zusammenziehung
Zinn	Quecksilber	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	
53·7	46·3	Sn_2Hg	9·362	9·282	0·080
36·7	63·3	SnHg	10·369	10·313	0·056
22·5	77·5	$SnHg_2$	11·456	11·373	0·083

Die Zinnamalgame, welche sehr glänzend und unveränderlich sind, werden besonders als Spiegelbelag benutzt. Man führt dies Belegen so aus, dass die gereinigte Glasfläche zunächst mit einem Stück Leder und etwas Amalgam abgerieben wird, um jede Spur Staub zu entfernen. Man breitet alsdann eine Zinnfolie auf einem horizontalen Tische aus, bedeckt dieselbe mit einer Schicht Quecksilber und schiebt alsdann die Spiegelscheibe auf das so gebildete Amalgam, unter Vermeidung der Zwischenlagerung von Luftblasen. Man belastet die Glasscheibe mit Gewichten und giebt ihr nach einigen Tagen eine schräge Stellung, so dass überschüssiges Quecksilber abfliessen kann. Nach einigen Wochen ist das Glas mit fest haftendem Amalgam bedeckt, welches aus etwa 4 Thln. Zinn und 1 Thl. Quecksilber besteht. Dies Verfahren wird übrigens durch die Versilberung der Spiegelscheiben mehr und mehr verdrängt.

Zinnamalgam wird häufig für bestimmte Zwecke noch mit andern Metallen vereinigt. Durch Zusatz von Gold erhält man den ROBERTSON'schen Zahnkitt. Ein Amalgam für das Reibzeug der Elektrisirmaschine besteht aus 2 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Zink. Eine Verbindung von 3 Thln. Zinn, 3 Thln. Wismuth und 2½ Thln. Quecksilber, das Musivsilber, dient zur falschen Versilberung von Kupfer, Messing, Holz, Pappe und dergl. Ein Spiegelbelag für gekrümmte Spiegel, Glaskugeln u. s. w., welcher stark haftet, besteht aus 1 Thl. Zinn, 9 Thln. Blei, 1 Thl. Wismuth, 1 oder mehr Thln. Quecksilber.

Silber und Zinn. Die technische Verwendung von Silber-Zinnlegirungen ist nicht erheblich. Eine Legirung mit 50% Zinn ist geschmeidig, eine solche mit 25% Zinn hart. Ueber die specifischen Gewichte machen MATTHIESSEN und HOLZMANN folgende Angaben:

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht		Zusammenziehung
Zinn	Silber	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	
95·1	4·9	$Sn_{18}Ag$	7·421	7·404	0·017
90·6	9·4	Sn_9Ag	7·551	7·507	0·044
86·5	13·5	Sn_6Ag	7·666	7·603	0·063
76·3	23·7	Sn_3Ag	7·963	7·858	0·105
68·2	31·8	Sn_2Ag	8·223	8·071	0·152
52·2	47·8	$SnAg$	8·828	8·543	0·285
34·9	65·1	$SnAg_2$	9·507	9·086	0·421
21·1	78·9	$SnAg_4$	9·953	9·585	0·368

Die Verdichtung ist bei allen Legirungen ziemlich erheblich; sie erreicht ihr Maximum bei 65% Silber. Eine Legirung zum Plombiren der Zähne besteht aus 61·1 Zinn, 38·8 Silber, und 0·1 Kupfer. Man erwärmt sie mit Quecksilber, presst sie durch Leder und verwendet den Rückstand (51).

Wismuth und Zinn. Die Zinn-Wismuthlegirungen sind stets leichter schmelzbar, als die einzelnen Componenten. Die zchmelzbarste Verbindung, nach der Formel $BiSn_3$ zusammengesetzt, verflüssigt sich nach RUDBERG bei 143°. Diese Legirung scheidet sich immer zuerst aus, wenn eine nach beliebigen Verhältnissen zusammengeschmolzene Legirung erstarrt. Dieselbe ist hart und spröde. Bei der Behandlung mit Salzsäure löst sich das Zinn auf, während der grösste Theil des Wismuths zurückbleibt. Eine geringe Menge Wismuth erhöht den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Die specifischen Gewichte sind nach CARTY (62):

Zusammensetzung			Specifisches Gewicht		Zusammenziehung
Zinn	Wismuth	Atomverhältniss	Gefunden	Berechnet	
92·4	7·6	$Sn_{12}Bi$	7·438	7·438	0·000
69·0	31·0	Sn_4Bi	7·943	7·925	0·018
62·5	37·5	Sn_3Bi	8·112	8·071	0·041
52·7	47·3	Sn_2Bi	8·339	8·305	0·034
35·8	64·2	SnBi	8·772	8·738	0·034
21·8	78·2	$SnBi_2$	9·178	9·132	0·046
12·2	87·8	$SnBi_4$	9·435	9·423	0·012
3·3	96·7	$SnBi_8$	9·614	9·606	0·008
2·3	97·7	$SnBi_{12}$	9·675	9·674	0·001
1·3	98·7	$SnBi_{20}$	9·737	9·731	0·006
0·5	99·5	$SnBi_{60}$	9·774	9·792	— 0·018

Also die Legirungen zeigen Zusammenziehung, deren Maximum bei der Legirung mit 78 ⅟₀ Wismuth liegt, mit Ausnahme der Legirung $SnBi_{60}$, welche Ausdehnung zeigt. RICHE (53) erhielt folgende Werthe:

Zusammensetzung	Specifisches Gewicht		Zusammenziehung
	Gefunden	Berechnet	
$SnBi_4$	9·434	9·426	0·008
$SnBi_2$	9·145	9·135	0·010
SnBi	8·754	8·740	0·014
Sn_3Bi_2	8·506	8·491	0·015
Sn_2Bi	8·327	8·306	0·021
Sn_5Bi_2	8·199	8·174	0·025 (Maximum)
Sn_3Bi	8·097	8·073	0·024
Sn_7Bi_2	8·017	7·994	0·023

Wismuth ist häufig ein Bestandtheil ternärer u. s. w. Zinnlegirungen. Ein gutes Schlagloth erhält man, wenn man 4 Thle. Zinn und 6 Thle. Wismuth zusammenschmilzt und dann 18 Thle. Zinn und 72 Thle. Kupfer hinzufügt.

Sehr leicht schmelzbare Legirungen bestehen aus Zinn, Wismuth und Blei. Dahin gehören die folgenden.

NEWTON's Legirung, aus 8 Thln. Wismuth, 3 Thln. Zinn und 5 Thln. Blei bestehend, schmilzt bei 94·5°. Wenn man dieselbe rasch in kaltes Wasser taucht und gleich wieder herauszieht, so wird sie, in der Hand gehalten, nach einigen Augenblicken so heiss, dass die Haut angegriffen wird. Nach plötzlicher Abkühlung zeigt sie einen stark glänzenden Bruch, während dieser matt und körnig ist, wenn sie wieder gelinde angewärmt wird.

D'ARCET's Legirung besteht aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei und schmilzt bei 90°. Diese Legirung zeigt nach ERMANN eine eigenthümliche Ausdehnung durch die Wärme. Wenn man das Volumen bei 0° gleich 100 setzt, so nimmt die Ausdehnung regelmässig zu bis 44°, wo sie 100·83 beträgt. Bei weiterem Erhitzen findet Zusammenziehung statt, so dass das Volumen zwischen 57 und 58° wieder gleich 100 ist und bei 68·8° zu 99·389 wird. Von diesem Punkte ab tritt wieder Ausdehnung ein, so dass bei 87·5° zum dritten Male das Volumen von 0° erreicht wird.

ROSE's Metall, aus 8 Thln. Wismuth, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Blei bestehend, schmilzt bei 95° und ist vorher teigig. Die Legirung dehnt sich regelmässig von 0° bis 35° aus, zeigt dann Contraction bis 55°, von da ab wieder Ausdehnung.

Die Legirung von 4 Thln. Wismuth, 2 Thln. Zinn und 3 Thln. Blei schmilzt bei 91·6°.

Noch niedrigere Schmelzpunkte zeigen einige quaternäre Legirungen. WOOD's Metall, aus 15 Thln. Wismuth, 4 Thln. Zinn, 8 Thln. Blei und 3 Thln. Cadmium bestehend, schmilzt bei 68°; die Legirung aus 8 Thln. Wismuth, 3 Thln. Zinn, 8 Thln. Blei und 2 Thln. Cadmium bei 75°.

Zink und Zinn geben Legirungen, welche alle härter als Zinn, weniger hart als Zink sind und sich zu dünnen Blättchen ausschlagen lassen, besonders die Legirung aus 1 Thl. Zink und 11 Thln. Zinn, deren Folien als unechtes Blattsilber benutzt werden. Die geschmolzenen Legirungen zeigen beim Erstarren die Erscheinung der Saigerung. Nach RUDBERG (55) ist nur die Legirung $ZnSn_6$, mit 91·5 ⁒ Zinn und 8·5 ⁒ Zink, beständig. Diese ist hart, klingend, schmilzt bei 204° ohne zu saigern, während alle andern beim Schmelzen, bezw. Erstarren, die Legirung vom Schmp. 204° und eine von höherem Schmelzpunkt bilden. RUDBERG hat folgende Erstarrungspunkte gefunden.

$Sn_{12}Zn$ . . .	210°	Sn_3Zn . . .	260°.
Sn_6Zn . . .	204°	Sn_2Zn . . .	280°.
Sn_4Zn . . .	230°	$SnZn$ . . .	320°.

Durch Zusatz von Blei entstehen dem Britanniametall ähnliche Legirungen. Von diesen hat nach SVANBERG die Legirung $ZnSn_9Pb_2$ einen Erstarrungspunkt von nur 168°, während alle übrigen noch einen oder zwei höhere Erstarrungspunkte zeigen.

Verzinnen.

Leicht veränderliche Metalle werden oft dadurch widerstandsfähiger gegen chemische Einwirkungen gemacht, dass man sie mit einer dünnen Zinnschicht überzieht. Diese adhärirt entweder nur an der Oberfläche des Metalls oder bildet mit letzterem eine wirkliche Legirung. Das wichtigste hierher gehörige Erzeugniss ist das verzinnte Eisenblech oder Weissblech.

Das Weissblech zeigt die Farbe und den Glanz des Zinns und hält sich gut an der Luft. Bei dem kleinsten Risse in der Zinnschicht, welcher das Eisen blosslegt, bildet sich allerdings ein ziemlich rasch wachsender Rostfleck. Man verwendet zum Verzinnen dünnes Schwarzblech, meistens Flusseisen, welches zunächst in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure (1:20) oder Salzsäure gebeizt wird, bis es rein grau geworden ist und keine schwarzen Flecke mehr zeigt. Zur Entfernung des Glühspans mittelst Säure dienen besondere Beizmaschinen. Man wäscht die Bleche alsdann und reibt sie mit Sand ab. Dies Scheuern ist in Folge der Verwendung von Flusseisen, welches mit nur wenig Glühspan bedeckt ist, fast ganz überflüssig geworden. Durch das wiederholte Walzen sind die Schwarzbleche hart und brüchig geworden. Um ihnen die erforderliche Geschmeidigkeit wiederzugeben, werden sie ausgeglüht. Dies geschieht in geschlossenen gusseisernen und stählernen Glühkisten, seltener in Canalglühöfen mit sich continuirlich bewegender Sohle. Die Operation muss mit Sorgfalt ausgeführt werden. Die Bleche sollen 12 Stunden lang auf Kirschrothgluth gehalten werden; war die Hitze zu stark, so können manche Bleche zusammengeschweisst sein; bei zu geringer Hitze sind sie nicht genügend erweicht, und wenn die Luft Zutritt gefunden hat, so werden sie ganz oder zum Theil zu Glühspan verbrannt. Nach dem Glühen folgt das Kaltwalzen der Bleche, indem sie drei Mal zwischen hoch polirten Walzen hindurchgelassen werden. Hierdurch erhalten sie eine glatte Oberfläche, was eine glänzende Verzinnung und geringen Verbrauch an Zinn nach sich zieht. Da sie hierbei wieder etwas gehärtet werden, so folgt ein zweites, 6 Stunden lang dauerndes Ausglühen. Sodann werden sie in der Fertigbeize völlig

von Oxyd befreit, indem sie zuerst in die Kleienbeize, die aus Kleie und Wasser durch Gärung erhaltene saure Flüssigkeit, kommen, dann mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt und mit Werg abgescheuert werden. Die völlig gereinigten Bleche werden in reinem, stehendem Wasser aufbewahrt. Jetzt kann die Verzinnung erfolgen. Für Glanzblech verwendet man reines Zinn, für Mattblech eine Legirung von 1 Thl. Zinn mit 3 Thln. Blei. Zinn-Zinklegirungen werden in Frankreich zu Dachdeckungen verwendet.

Der zum Verzinnen dienende Apparat besteht aus sechs neben einander stehenden, viereckigen, gusseisernen Kesseln, von denen jeder eine besondere Feuerung hat. Der erste Kessel (Vortopf) ist mit geschmolzenem Talg oder besser mit afrikanischem Palmfett gefüllt, da dieses weniger gesundheitsschädliche Dämpfe entwickelt. In diesen werden mehrere hundert Bleche auf einmal gebracht und verweilen hier so lange, bis jede Spur Feuchtigkeit entfernt ist. Die Bleche gelangen sodann in den zweiten Kessel, den Zinntopf, wo sie in geschmolzenes Zinn getaucht werden, welches zum Schutz vor Oxydation mit einer Fettschicht bedeckt ist. In diesem Kessel findet eine oberflächliche Legirung des Eisens mit dem Zinn statt. Es ist dabei wichtig, die richtige Temperatur inne zu halten; ist diese zu niedrig, so haftet das Zinn überhaupt nicht; ist sie zu hoch, so fällt die Zinnschicht zu dünn aus. Nach etwa 2 Stunden kommen die Bleche in den dritten Kessel, den Waschtopf, der in zwei Abtheilungen getheilt ist. In der ersten grösseren Abtheilung wird der Ueberzug durch weitere Zinn-Aufnahme gleichmässig. Die Bleche werden dann einzeln herausgenommen, durch Abwischen mit einem fettigen Bündel Hanf von überschüssigem Zinn befreit und dann nochmals kurze Zeit in die zweite, ganz reines Zinn enthaltende Abtheilung getaucht, um entstandene Unebenheiten auszugleichen. Die Temperatur in diesem Kessel soll möglichst niedrig sein, damit bei Aufnahme der zweiten Zinnschicht keine Saigerung der ersten eintrete. Die Bleche kommen dann sofort in den vierten Kessel, den Fetttopf, welcher stark erhitztes Palmfett enthält. Hier kommt das Zinn noch einmal zum Schmelzen, und überschüssiges, besonders bleihaltiges Zinn fliesst ab (bis zu 60§). Auch wird hierdurch vermieden, dass die Zinn-Eisenlegirung rascher erkaltet, als das darunter liegende Eisenblech. Nach einigen Minuten — die Dauer des Verweilens muss sorgfältig bemessen sein — kommt das Blech in den fünften Kessel, den Kalttopf, wo es in geschmolzenem Talg von niedriger Temperatur einer allmählichen Abkühlung unterworfen wird. Die Bleche stehen hier senkrecht; etwas noch flüssiges Zinn bildet in Folge dessen am unteren Rande einen Wulst, die sogen. Tropfkante. Um diese zu entfernen, taucht man die Bleche mit der unteren Kante in den sechsten, sehr flachen, mit flüssigem Zinn gefüllten Kessel, den Saumtopf. Der Wulst schmilzt hier ab, wobei sein Abfallen durch Klopfen befördert wird, und es hinterbleibt nur ein schmaler, durch geringeren Glanz gekennzeichneter Streifen, der Saum. Schliesslich werden die Bleche durch Abreiben mit Kleie völlig gereinigt, sortirt und verpackt.

Man hat viele Maschinen erfunden, um die Handarbeit bei diesem langwierigen Process abzukürzen. Für den dritten Verzinnungskessel ist vielfach ein von GIRARD angegebenes Walzensystem in Gebrauch (55).

Das Weissblech vereinigt die Dehnbarkeit des Eisens mit der Unveränderlichkeit des Zinns und erfährt deshalb eine vielseitige Anwendung.

Moiréblech *(moiré métallique)* ist ein Weissblech, welches nicht den gewöhnlichen spiegelnden Glanz zeigt, sondern deutlich Krystallbildungen erkennen lässt. Man giebt dem für Moiré bestimmten Weissblech eine etwas dickere Zinnschicht als gewöhnlich, erhitzt dasselbe bis zum Schmelzen des Zinns und lässt langsam erkalten. Je langsamer die Erkaltung, desto grösser werden die Krystalle. Man bringt die Zeichnung deutlich hervor, wenn man das erkaltete Blech mit verdünnter Salzsäure behandelt. Auch ohne vorherige Erhitzung erhalten die Bleche durch Beizen mit Säure eine moiréartige Zeichnung, aber weniger schön. Nach BÖTTGER wird das erhitzte Blech in eine Mischung von 4 Thln. Wasser, 1 Thl. Salpetersäure, 2 Thln. Salzsäure, 2 Thln. Zinnsalz getaucht. Das Moiréblech verliert an der Luft bald sein schönes Aussehen; es wird daher immer, nachdem jede Spur anhaftender Säure durch Waschen mit schwachem Alkali entfernt und das Blech mit Wasser nachgewaschen und getrocknet worden ist, mit einer durchsichtigen, farblosen oder gefärbten Lackschicht überzogen.

Entzinnung der Weissblechabfälle. Da gutes Weissblech etwa 5 %, französisches, mit nicht glattem Schwarzblech hergestelltes, sogar bis 9 % Zinn enthält, so ist es lohnend, das Zinn aus den Abfällen wiederzugewinnen, und es sind zahlreiche Methoden zu diesem Zwecke vorgeschlagen und in Anwendung. Nach KÜNZEL werden die Abfälle in mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuertem Wasser ausgekocht, bis das Zinn vollständig gelöst ist, worauf man aus der, Zinn- und Eisenchlorid enthaltenden Lösung mittelst Zinks schwammförmiges Zinn fällt, nachdem zuvor Chlorblei sich abgesetzt hat. Die Eisenrückstände werden auf Eisenvitriol verarbeitet oder als Zusatz zum Eisenpuddeln benutzt. Das Zinn wird ausgewaschen und geschmolzen oder in Salzsäure gelöst, um aus der Lösung Zinnchlorür zu gewinnen.

Nach FUCHS löst sich beim Behandeln von Weissblechabfällen mit Salzsäure zunächst nur das Zinn, das Eisen erst, wenn jenes nicht mehr vorhanden ist. GUTENSOHN (D. P. 12883) benutzt dabei einen galvanischen Strom, indem die Blechabfälle mit dem positiven Pol einer Batterie verbunden werden. Das Zinn scheidet sich dann auf einer Kupferplatte, die als negativer Pol dient, ab.

Andere Verfahren (HIGGINS, PARMELÉ, SEELY, OTT) beruhen auf der Einwirkung von Chlorgas auf die Weissblechabfälle, wobei das Zinn in Tetrachlorid übergeht, welches in geeigneter Weise condensirt wird.

Nach anderen Methoden (SCHENCK, JACOBSEN, KOPP u. a. m.) werden die Weissblechabfälle mit einer Lösung von Bleioxyd-Natron in rotirenden Fässern behandelt, wobei sich unter Abscheidung von Blei zinnsaures Natrium bildet:

$$Sn + 2NaHO + 2PbO = Na_2SnO_3 + 2Pb + H_2O.$$

Das Natriumstannat wird als solches in der Zeugdruckerei verwendet, oder die Lösung wird mit Kohlensäure gefällt und der Niederschlag mit Kohle reducirt.

Werden die Abfälle mit einer Lösung von Kaliumchromat und Aetznatron erhitzt, so entsteht zinnsaures Natrium und unlösliches Chromoxyd.

Verzinnung von Kupfer und anderen Metallen. Die zum Schutz von Oxydation ausgeführte Verzinnung kann auf trocknem und nassem Wege erfolgen. Das trockne Verfahren wird vornehmlich bei Kupfer angewendet. Der Gegenstand wird erwärmt und mit einer Lösung von Salmiak abgerieben. Das an der Oberfläche befindliche Oxyd, welches das Anhaften des Zinns verhindern würde, wird dadurch in Kupferchlorid verwandelt, welches leicht entfernt wird. Man bringt dann auf den so gereinigten Gegenstand reines, geschmolzenes Zinn. Da die Verzinnung auf diese Weise nur sehr dünn ausfällt, so benutzt man Zinnlegirungen, z. B. eine solche aus 6 Thln. Zinn und 2 Thln. Eisen, oder Zinnbleilegirung. Kupferblech kann man auch mit Zinnblech oder ausgewalzten Zinnlegirungen plattiren, indem man die auf einander gelegten Platten durch Walzen gehen lässt.

Auf nassem Wege, in der Wärme, in der Kälte, oder durch galvanische Verfahren kann man äusserst dünne Zinnschichten erzielen. Der sogen. Weisssud wird meistens für kleine Gegenstände aus Kupfer oder Messing. Nadeln, Ketten u. dergl., benutzt. Man reinigt (decapirt) die Gegenstände zunächst durch Erhitzen in einer Lösung von Weinstein und bringt sie in eine Schale, welche schichtenweise mit den Nadeln etc., granulirtem Zinn und Weinstein angefüllt wird. Man setzt dann Wasser zu und erhitzt zum Sieden. Es bildet sich ein Stannokaliumtartrat, welches durch das Zink des Messings zersetzt wird, so dass sich eine sehr dünne gleichmässige Schicht Zinn auf dem Messing ausscheidet. Vortheilhafter ist es, eine Lösung von 15 Thln. Zinnchlorür in 150 Thln. Wasser anzuwenden, der man eine Lösung von 30 Thln. Aetzkali in 300 Thln. Wasser zusetzt. Man bringt die Gegenstände auf eine dünne Zinnplatte von der Form eines durchlöcherten Trichters, welche in einem geeigneten Gefäss untergebracht ist, giesst die Lösung darauf und erwärmt, indem man mit einer Zinkstange umrührt. Nach ein paar Minuten sind die Gegenstände mit einem glänzenden Zinnüberzug bedeckt.

Um Gegenstände aus Eisen, Nägel, Schnallen und dergl., zu verzinnen, werden sie zunächst in einem Bad aus 10 Thln. Wasser, 1 Thl. Salpetersäure und 1 Thl. Schwefelsäure gebeizt. Dann setzt man tropfenweise eine Lösung von Kupfersulfat oder -acetat zu, wodurch die Gegenstände eine äusserst dünne Kupferschicht annehmen, die aber nicht genügt, um den Zinnniederschlag aufzunehmen. Um die Kupferschicht vollkommen zu machen, nimmt man die

Gegenstände aus dem Bade, befeuchtet sie mit Zinnchlorürlösung und schüttelt sie mit einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung. Die so verkupferten Gegenstände werden dann einige Zeit in einer Lösung von 3 Thln. Weinstein und 1 Thl. Zinnchlorür zusammen mit granulirtem Zinn erwärmt.

Ohne Erwärmung kann man Eisengegenstände verzinnen, wenn man sie in folgende Lösung bringt. Man setzt zu einer Abkochung von 3 Thln. Weizenmehl in 100 Thln. Wasser 106 Thle. Natriumpyrophosphat, 7 Thle. Zinnchlorür (Zinnsalz), 67 Thle. geschmolzenes Zinnsalz und 0·1 Thl. Schwefelsäure.

Zur galvanischen Verzinnung benutzt man ein Zinnbad, das man erhält, indem man Zinn in Salzsäure löst, die Lösung mit Aetznatron fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in Kalihydrat oder Cyankalium löst und der Lösung Kalkhydrat zusetzt. Man verbindet die zu verzinnenden Gegenstände mit der Kathode der Batterie, während die Anode aus einer Zinnplatte oder Stanniol besteht. Es sind noch viele andere Vorschriften gegeben.

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Stannooxyd, Zinnoxydul, SnO. Amorphes Zinnoxydul entsteht als schwarzes Pulver, wenn man Zinnhydroxydul mit Wasser zum Sieden erhitzt oder getrocknetes Zinnhydroxydul in einem indifferenten Gase gelinde erhitzt. Ferner scheidet es sich aus einer siedenden Lösung von Zinnchlorür auf Zusatz eines Alkalicarbonates aus. Wenn man ein Gemisch von 4 Thln. krystallisirtem Zinnchlorür mit 7 Thln. Natriumcarbonat schmilzt, so bildet sich eine halbflüssige Masse, aus welcher Wasser entweicht, indem sie dunkelblau wird. Durch Behandlung der erkalteten Masse mit heissem Wasser wird Kochsalz und überschüssiges Natriumcarbonat aufgelöst, und wasserfreies Zinnoxydul bleibt als nicht krystallisirtes blauschwarzes Pulver zurück [Sandal (56), Böttcher (57)]. Zinnoxydul bildet sich ferner durch Glühen von oxalsaurem Zinnoxydul [Liebig (58)]; solches Oxydul kann indessen bis zu 4 % Kohlensäure enthalten, die nur durch sehr starkes Erhitzen ausgetrieben werden kann [A. Vogel (59)].

Krystallisirtes Zinnoxydul bildet sich auf mannigfache Weise. Zinnhydroxydul kann durch Säuren, Basen und Salze in die krystallisirte Form übergeführt werden (s. unten). Das in einer etwa 3 bis 4 proc. Salmiaklösung erzeugte Oxyd scheidet sich in grossen, glänzenden, durchsichtigen, hellgrünen Blättern ab. In concentrirterer Lösung ist die Umwandlung rascher und die Farbe des Oxyds dunkler; in 10 proc. Salzlösung olivgrün, in einer Lösung von 33 Thln. Salmiak auf 100 Thle. Wasser dunkelgrün. Ausserdem kommt die Menge des verwandten Hydrats in Betracht. Eine Lösung von 25 Thln. Salmiak auf 100 Thle. Wasser giebt sehr hellolivgrünes Oxydul, wenn man dieselbe mit sehr wenig Hydrat zum Sieden erhitzt, dunkelgrünes Oxydul, wenn die Menge Hydrat beträchtlich ist. Im übrigen sind die Eigenschaften wenig verändert. Kleine, schwarze, metallisch glänzende Krystalle, durch Umwandlung von Hydrat mittelst sehr verdünnter Kalilösung in der Kälte erhalten, zeigten bei 0° das spec. Gew. 6·6. Dunkelviolettes, sehr glänzendes Oxydul, in kalter Kalilauge von mittlerer Concentration entstanden, hatte die Dichtigkeit 6·3254; dunkelgrünes Oxydul, aus beträchtlicher Menge Hydrat in siedender Salmiaklösung erzeugt, 6·1083; sehr hell olivgrünes Oxydul, in derselben Weise aus sehr geringer Menge Hydrat erhalten, zeigte die Dichte 5·9797; das in sehr verdünnter Salmiaklösung aus sehr wenig Hydrat entstandene Oxydul bildet leichte, sehr hellgrüne, breite, metallisch glänzende Blättchen [Ditte (60)].

Varenne (61) hat durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Cyankalium ein blauschwarzes, krystallinisches Zinnoxydul erhalten, welches auf Papier wie

Graphit abfärbt. Es bildet sich erst ein amorpher Niederschlag, welcher nach einigen Tagen krystallinisch wird und dann aus mikroskopischen Würfeln und Octaëdern besteht. Es geht an der Luft in Zinnoxyd über. FREMY hat Zinnoxydul von schön mennigrother Farbe dargestellt durch Fällen von Zinnchlorür mit Ammoniak, kurzes Aufkochen der Flüssigkeit und Eintrocknen des Niederschlags von Hydroxydul bei mässiger Temperatur und in Gegenwart des bei der Reaction entstandenen Chlorammoniums. Die rothe Masse verliert ihre Farbe beim Reiben mit einem harten Körper und wird olivgrün.

Wenn Stannohydroxyd in etwas überschüssiger Essigsäure vom Vol. Gew. 1·06 gelöst wird, so scheidet sich nach ROTH (62) bei etwa 50° allmählich wasserfreies Oxydul in Form schwerer, rother Krystallkörner aus.

Das Zinnoxydul ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalilösungen. An der Luft erhitzt, verbrennt es wie Schwamm zu Zinnoxyd. Im Chlorgas verglimmt es zu Zinnoxyd und Zinnchlorid [R. WEBER (63)]. Es oxydirt sich sehr leicht unter vielen Umständen. In Gegenwart von Aetzkalilösung nimmt es Sauerstoff auf und bildet Alkalistannat. Aehnlich verhält es sich gegen Salmiaklösung. Wenn man es mit einer bei 40° gesättigten Lösung erhitzt und dabei das verdampfende Wasser ersetzt, so verwandelt sich das Oxydul allmählich in ein hellgelbes Pulver, welches in Säuren unlöslich ist und ein Hydrat des Zinnoxyds, $2SnO_2 + H_2O$, ist. Diese Oxydation ist stark exothermisch:

$$SnO \text{ (hydr.)} + O = SnO_2 \text{ (hydr.)} + 66 \text{ Cal.}$$

Wird das schwarze Zinnoxydul in einer Röhre im Wasserdampfstrom geglüht, so wird es zu weissem Zinnoxyd:

$$SnO + H_2O \text{ (gasf.)} = SnO_2 + H_2 + 8 \text{ Cal.}$$

Demgemäss zersetzt metallisches Zinn Wasserdampf in der Hitze so, dass es dabei zu Dioxyd wird.

Wenn man krystallisirtes Zinnoxydul bei Luftabschluss auf 300 bis 310° erhitzt, so verändert es sein Aussehen nicht; sein Volumgewicht wird um ein geringes grösser. So zeigte das in einer kalten Kalilösung entstandene blauviolette Oxydul von dem Vol.-Gew. 6·3254 nach dem Erhitzen auf 300° das Vol.-Gew. 6·4465. Wenn dagegen das Zinnoxyd auf nahezu Rothgluth im luftleeren Raume oder in einem indifferenten Gasstrom erhitzt wird, so decrepitiren die Krystalle und werden zu einem grünlich grauen Pulver von ganz anderen Eigenschaften. Das Oxydul zersetzt sich durch die Einwirkung der Hitze in Zinn und Zinndioxyd (Zinnsäure), welches sich mit einem Theil des unzerzetzten Oxyduls vereinigt zu $SnO_2 \cdot 2SnO$ oder Sn_3O_3 [DITTE (64)]. Das Zinnoxydul wird von Säuren leicht gelöst und bildet mit denselben Stannosalze. Es bildet mit Schwefel Zinnsulfid und Zinnoxyd.

Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, fällt auf Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat aus einer Stannosalzlösung als weisser Niederschlag aus, welcher sich gut absetzt, bei lange fortgesetztem Auswaschen durch Decantation aber sehr lange Zeit in dem Waschwasser suspendirt bleibt. Ein Filter wird leicht durch den Niederschlag verstopft. Das Zinnhydroxydul ist, selbst unter Wasser aufbewahrt, leicht veränderlich, indem es sich allmählich dunkel färbt und in krystallisirtes Zinnoxydul übergeht. Spuren von Alkali begünstigen diese Umwandlung.

Wenn das Hydrat mit Wasser zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich allmählich ein schwarzer Körper, aber selbst nach lange fortgesetztem Kochen wird nur ein Theil des Hydrats in schwarzes amorphes Zinnhydroxydul verwandelt.

Wenn das weisse Hydroxydul im Vacuum über Schwefelsäure bei 14° getrocknet wird, so verwandelt es sich in ein nicht krystallisirtes, gelbbraunes Pulver, welches 22·94 % Wasser enthält, entsprechend der Formel $Sn(OH)_2 + H_2O$. Wenn es, in dünner Schicht auf einer Porcellanschale ausgebreitet, auf etwa 110° erhitzt wird, so verwandelt es sich in kleine, braune Schuppen, die sich leicht zu einem röthlich gelben Pulver zertheilen lassen. Dies ist ein Hydrat mit 8·87 % Wasser, entsprechend der Formel $3SnO \cdot 2H_2O$.

Die Bildungswärme des Hydroxyduls $Sn + O + H_2O$ beträgt 69·8 Cal.

Das Zinnhydroxydul löst sich leicht in Säuren unter Salzbildung. Wenn aber die relative Menge Säure sehr gering ist, so treten andere Erscheinungen auf. Wenn man zu in Wasser suspendirtem Zinnhydroxydul einen Tropfen Salzsäure bringt, so sieht man dasselbe da, wo die Säure hingelangt, sich lösen, während das übrige Oxyd röthlich, dann grünlich und schwarz wird. Nach kurzem Aufkochen ist alles in schwarzes krystallisirtes Zinnoxydul verwandelt. Die Salzsäure bildet zunächst eine gewisse Menge Zinnchlorür, indem nur so viel Salzsäure frei bleibt, als der Dissociation des Zinnchlorürs durch Wasser bei den Versuchsbedingungen entspricht. Das entstandene Zinnchlorür vereinigt sich mit überschüssigem Zinnoxydul zu Zinnoxychlorür, welches seinerseits durch Wasser zersetzt wird, wobei krystallisirtes Oxydul entsteht. Im Maasse als es zersetzt wird, bildet es sich auf Kosten des Zinnhydroxyduls zurück, bis letzteres völlig zu krystallisirtem Oxydul geworden ist.

Bei etwas grösserer Menge Säure bleibt die Umwandlung unvollständig. Es bleibt eine weisse Wolke in Suspension, weil die Menge Säure genügt, um das Oxychlorür beständig zu machen. Auf Zusatz von Wasser und beim Kochen verschwindet der weisse Niederschlag, indem sich grünliche Krystalle des wasserfreien Oxyduls bilden.

Ebenso wirken Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie Essigsäure. Schwefelsäure, Salpetersäure etc. bewirken dagegen niemals diese Umwandlung, da sie mit dem Oxydul Salze bilden, welche nicht durch Wasser zersetzt werden, oder welche durch Wasser in freie Säure und ein durch Wasser nicht weiter zersetzbares basisches Salz gespalten werden. [Ditte (60)].

Aehnlich wirken die Alkalien auf das Zinnhydroxydul ein. Wenn man letzteres im Ueberschuss mit einer sehr verdünnten Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so setzt sich das Hydrat zunächst zu Boden. Nach einigen Tagen bilden sich in der Masse schwarze Punkte von wasserfreiem Oxydul, von welchen aus allmählich das gesammte Hydrat in krystallisirtes Oxydul übergeht.

Wird eine concentrirtere Kalilauge mit dem Oxydulhydrat geschüttelt, so löst sich das letztere im Maasse der Concentration der Alkalilösung. Bei genügender Concentration scheiden sich aus der Lösung allmählich Krystalle des wasserfreien Oxyduls aus. Wenn die Kalilauge 400 Grm. Kalihydrat auf 1000 Grm. Wasser enthält, so sind dem Niederschlag von krystallisirtem Oxydul kleine graue Massen von metallischem Zinn und einige Blättchen von Kaliumstannat beigemengt. Das Verhältniss des Zinns wächst mit dem des Kali. Wenn eine Kalilauge mit 1 Thl. Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser mit Zinnhydroxydul gesättigt und filtrirt wird, so scheidet sich alsbald ein Niederschlag von tiefvioletten Blättern von wasserfreiem Oxydul aus. Nach mehrstündiger Ruhe entwickeln sich in demselben schöne, glänzend weisse Krystallblätter von metallischem Zinn. Schliesslich ist alles Oxydul verschwunden, und man hat nur Zinn im Gemisch mit schön krystallisirtem Kaliumstannat.

Eine mit Zinnhydroxydul gesättigte Kalilauge von beliebiger Concentration giebt beim Verdampfen stets Krystalle von Kaliumstannat.

Ein Gemisch von Zinnhydroxydul und Kalilauge absorbirt sehr leicht Sauerstoff unter Bildung von Kaliumstannat.

Auf Grund dieser Reactionen ist nach DITTE (60) die Einwirkung von Kali auf überschüssiges Zinnhydroxydul in der Kälte folgendermaassen zu erklären: Zunächst bildet sich, wie auch die Lösung beschaffen sei, eine kleine Menge Kaliumstannat in Folge der Anwesenheit des in der Flüssigkeit gelösten oder beim Schütteln aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs. Dies bleibt in Lösung. Das Kali löst alsdann Zinnhydroxydul bis zur Sättigung, und dieses verwandelt sich in dem alkalischen Medium allmählich in wasserfreies, krystallisirtes Oxydul, welches weniger löslich ist, als das Hydrat, und sich ausscheidet. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, so kann sie einige Tage lang übersättigt bleiben, ehe sich wasserfreies Oxydul ausscheidet. Hydroxydul kann sich dann von neuem lösen und sich in Form der wasserfreien Krystalle wieder ausscheiden, bis es gänzlich verschwunden ist. Je concentrirter nun die Alkalilösung wird, um so weniger Wärme wird durch Lösung des Kalis entwickelt, und wenn der Concentrationsgrad erreicht ist, bei welchem das System $SnO_2 \cdot K_2O$ (gelöst) $+ Sn$ mehr Calorien entwickelt, als das System $2Sn(OH)_2 + K_2O$ (gelöst), so tritt eine neue Reaction ein, die Bildung von Kaliumstannat und Abscheidung von Zinn auf Kosten des krystallisirten Zinnoxyduls, welches allmählich verschwindet. Die gleichen Erscheinungen treten bei allen Temperaturen ein; indessen findet die Umwandlung des krystallisirten Zinnoxyduls in Metall und Kaliumstannat in weniger concentrirten Lösungen statt, wenn im Verhältniss zur Concentrationsabnahme die Temperatur zunimmt. Concentrirte und siedende Kalilauge zersetzt das Zinnoxydul in wenigen Augenblicken, indem an Stelle des letzteren ein grauer Schwamm von metallischem Zinn bleibt.

Mit Natronhydrat hat man dieselben Erscheinungen, wie mit Kalihydrat.

Wenn Zinnhydroxydul in einer gesättigten Lösung von Ammoniak suspendirt wird, so tritt keine Einwirkung ein. Beim Erhitzen entweicht das Ammoniak, ohne dass das Hydroxydul schwarz wird, selbst wenn man das verdampfte Ammoniak immer wieder erneuert. Nur Spuren des Hydroxyduls gehen in Lösung. In Berührung mit kohlensäurefreier Luft absorbirt das Hydroxydul langsam Sauerstoff und bildet Zinnoxyd, welches sich auflöst.

Wenn man Zinnhydroxydul mit Salmiaklösung erhitzt, so wird dasselbe nach längerem Kochen dunkel und geht schliesslich in krystallisirtes Zinnoxydul über. Da eine wässrige Salmiaklösung der Dissociation unterworfen ist und nach längerem Kochen in Folge des Entweichens von Ammoniak sauer reagirt, so tritt augenscheinlich die oben angegebene Wirkung einer geringen Menge Salzsäure ein. Wenn man der siedenden Salmiaklösung Ammoniak hinzusetzt, im Maasse als dieses in Folge der Dissociation entweicht, so tritt in der That die Umwandlung nicht ein. Wenn man nach Vollendung der Dehydratation das Sieden mit Salmiaklösung fortsetzt, so geht die Dissociation der letzteren weiter, und die entstehende Salzsäure kann das Zinnoxydul angreifen, sobald sie in grösserer Menge vorhanden ist, als sie der Dissociation des Zinnchlorürs entspricht. Es bildet sich alsdann Zinnchlorür, das alsbald in hinreichender Menge vorhanden ist, um Zinnoxychlorid zu bilden. Alsdann scheidet sich aus der erkaltenden Flüssigkeit neben dem schwarzen Niederschlag von krystallisirtem Oxydul auch ein weisser Niederschlag von Zinnoxychlorid aus. [DITTE (60)].

Stannioxyd, Zinnoxyd, Zinnsäureanhydrid, SnO_2. Das **Zinndioxyd** existirt in amorphem und krystallisirtem Zustande.

Amorphes Zinnoxyd bildet sich beim Erhitzen von Zinn an der Luft auf nahezu die Siedetemperatur des Zinns, wobei dieses mit leuchtender Flamme anbrennt und die sogen. Zinnblumen *(Flores Jovis)* bildet. Das an der Luft geschmolzene Zinn überzieht sich mit einer grauen Haut von Oxyd, welchem metallisches Zinn beigemengt ist (Zinnasche); bei längerem Glühen entsteht reines Zinnoxyd. Es ensteht ferner durch Erhitzen von Zinn im Wasserdampfstrome bei Rothgluth. Alle Zinnoxydhydrate gehen beim Glühen in das amorphe Oxyd über, ebenso das Zinnoxydulhydrat unter Aufnahme von Sauerstoff. Zinnsulfide geben beim Rösten das Oxyd. Beim Erhitzen von Zinn mit Quecksilberoxyd entstehen Zinnoxyd und Quecksilber.

Man stellt es dar durch Verbrennen von Zinn oder Fällen von Zinnchloridlösung mit Natriumcarbonat, Auswaschen und Glühen des Niederschlages von Zinnoxydhydrat; ferner durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure und Glühen des Productes, durch Glühen von Stannooxalat unter Luftzutritt [A. Vogel (59)], durch Erhitzen von 1 Thl. Zinnfeile mit 4 Thln. Quecksilberoxyd in einer Retorte (Berzelius). Nach Austen (65) erhält man es als schwarzes, äusserst feines Pulver durch Fällung einer heissen Lösung von Natriumstannat mit Kohlensäure oder Natriumbicarbonat.

$$Na_2SnO_3 + 2NaHCO_3 = SnO_2 + H_2O + 2Na_2CO_3.$$

Das Zinnoxyd ist ein weisses bis hellgelbes, leicht zerreibliches Pulver vom Vol.-Gew. 6·64, nach dem Glühen 6·89 bis 7·18 [Schröder (66)]. Es wird durch Erhitzen nicht zersetzt, auch von concentrirter Säure nicht angegriffen; nur mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine dickliche Masse, aus welcher Wasser das Zinnoxyd wieder fällt. Es löst sich in schmelzendem Kaliumbisulfat, wird aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser wieder ausgeschieden; von schmelzendem Alkalihydrat wird es gelöst [H. Rose (67)]. Zinnoxyd wird durch Phosphortrichlorid nach Michaelis (68) unter Bildung von Zinnchlorür und Chlorid zersetzt.

$$5SnO_2 + 4PCl_3 = 4SnCl_2 + SnCl_4 + 2P_2O_5.$$

Durch Reductionsmittel wird es mehr oder weniger leicht in der Hitze zu Metall reducirt, durch Kalium und Natrium unter Feuererscheinung, durch Wasserstoff erst in hoher Temperatur, leicht durch schwach glühendes Cyankalium, ferner durch Kohle und durch Kohlenoyd.

Das Zinnoxyd wird als trübendes Mittel zur Herstellung von Milchglas und von Email verwendet, ferner zum Poliren von Stahl und Glas.

Krystallisirtes Zinnoxyd kommt in der Natur vor als Cassiterit. Dies Mineral bildet das wichtigste Zinnerz; es findet sich in Gängen der älteren Gebirgsformationen, Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Porphyr, in Begleitung von Quarz, Flussspath, Arsenkies, Eisenglanz, Wismuth, Wolfram, Molybdänglanz, Topas, Apatit etc. Als Seifenzinn, Waschzinn, Zinnsand, Barilla kommt es in Geröllen und Geschieben der Diluvialformation vor. Hauptfundorte für Bergzinn sind im sächsischen und böhmischen Erzgebirge: Altenberg, Zinnwald, Eibenstock, Johanngeorgenstadt, Graupen, Schlaggenwald; in England Cornwallis und Devonshire; Bretagne, Spanien, Schweden, ferner China, Japan, Sibirien, Mexiko, Neu Granada, Brasilien, Chile, Peru, Tasmanien, die Unionstaaten Maine, Colorado, Missouri. Seifenzinn wird hauptsächlich gewonnen in Hinterindien,

Malacca, Sumatra, Banka, Biliton, Karimon, Birma, Siam, Anam, ferner in Australien, Bolivia, Mexiko.

Der natürliche Zinnstein ist sehr selten farblos; gewöhnlich enthält er geringe Mengen Eisen- und Manganoxyd, seltener auch Tantal. Die Krystalle haben Diamantglanz und sind bisweilen durchscheinend, meistens undurchsichtig und rothbraun bis schwarz, seltener graugelb oder grün. Der Cassiterit krystallisirt in tetragonalen Prismen von oft sehr complexen Formen. Die Härte ist 6·3, das Vol.-Gew. 6·8 bis 7·1. Die lineare Ausdehnung in der Richtung der Hauptachse ist 0·00000392 zwischen 0 und 40°; 0.00000321 in der Richtung senkrecht zur Hauptachse; der cubische Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 40° ist 0·00001034 [FIZEAU (69)]. KOPP (70) giebt den letzteren zu 0·000016 an. Die specifische Wärme zwischen 17 und 47° ist nach KOPP (71) 0·0894; zwischen 16 bis 98° nach REGNAULT (72) 0·09359.

Der Cassiterit ist auf künstlichem Wege gebildet worden. Man hat Krystalle öfter in Zinnhütten und Bronzegiessereien beobachtet. H. STE. CLAIRE-DEVILLE (73) hat Zinnoxyd in Form kleiner, farbloser, tetragonaler Octaëder und Prismen durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes, glühendes Zinnoxyd erhalten. Bei raschem Strom des Chlorwasserstoffes bildet sich dabei etwas Zinnchlorid. Die an kälteren Stellen der Röhre aus diesem durch Einwirkung von Wasserdampf entstandenen Krystalle sind voluminöser. Die Prismenflächen zeigen den Winkel von 135°. Durch Zersetzung von Zinnchlorid mit Wasserdampf bei Rothgluth erhält man sehr schöne Krystalle. Wenn man Zinnoxyd mit einem Gemisch von Chlorcalcium und Chlorammonium zusammen erhitzt, wobei Spuren von Kalk ausgeschlossen sind, so erhält man feine, farblose, durchsichtige Nadeln; auch Cassiterit bedeckt sich unter gleichen Umständen mit solchen Nadeln, welche reines Zinnoxyd sind. Durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Kieselsäure und 4 Thln. Zinnoxyd mit Chlorcalcium erhält man bei langer Schmelzdauer Calciumstannat und Calciumsilicostannat, bei kurzer feine Nadeln von Zinnoxyd [BOURGEOIS (74)].

DAUBRÉE (75) hat durch Einwirkung von Wasserdampf auf Zinnchlorid bei Rothgluth das Zinnoxyd in Form rhombischer Prismen erhalten. Danach ist das Zinnoxyd isomorph mit Titansäure: Rutil krystallisirt wie der Cassiterit in quadratischen Prismen. Diese Zinnoxydkrystalle ritzen Glas und haben das Vol.-Gew. 6·72.

Nach WUNDER (76) krystallisirt Zinnoxyd aus der Schmelze in Borax in der Form des Cassiterits; aus der Phosphorsalzschmelze in Gegenwart von etwas Borax in quadratischen Octaëdern von der Form des Anatas. Danach wären Zinnoxyd und Titansäure isotrimorph.

LEVY und BOURGEOIS (77) haben Zinnoxyd in hexagonalen Tafeln erhalten durch Zusammenschmelzen von gefälltem Zinnoxyd mit 4 Thln. Natriumcarbonat im Platintiegel bei Weissgluth und darauffolgendem viertelstündigem Erhitzen in lebhafter Rothgluth, Behandeln der Schmelze mit sehr verdünnter Salpetersäure und vorsichtiges Trocknen der sehr zerbrechlichen, 1 Millim. dicken Krystalle. Diese Krystallblätter enthielten immer Platin eingeschlossen.

Zinnoxydhydrat, Zinnsäure. Die Zinnsäuren, von denen nach Analogie mit dem Silicium zwei Monozinnhydrate, $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$, zu erwarten sind, existiren in zwei verschiedenen Modifikationen. Die eine bildet das aus Zinnchloridlösung mit Alkali gefällte Hydrat, die andre das durch Lösen von Zinn in Salpetersäure erhaltene Hydrat.

548 1. Normale Zinnsäure. Man fällt Zinnchloridlösung durch Alkali (Berzelius) oder durch nicht überschüssiges Calcium- oder Bariumcarbonat [Fremy (78)]. Sie scheidet sich auch beim Kochen einer stark verdünnten Zinnchloridlösung ab [H. Rose (79)], sowie bei vorsichtigem Zusatz von Säure zu einer Alkalistannatlösung (Fremy).

Der gelatinöse Niederschlag lässt sich ziemlich leicht auswaschen. Das Hydrat löst sich in feuchtem Zustand vollständig in Salpetersäure. Die neutrale Lösung zeigt einen zusammenziehenden Geschmack. Sie zersetzt sich nicht an der Luft; nur bei starker Verdünnung scheidet sich ein Niederschlag aus, der durch Zusatz von Ammoniumnitrat wieder in Lösung gebracht werden kann. Beim Erwärmen auf 50° scheidet sich das Zinnoxydhydrat in gelatinösem Zustande vollständig aus. Dies coagulirte Hydrat löst sich nach der Behandlung mit Ammoniak wiederum in Salpetersäure auf. Die Zinnsäure löst sich auch in Schwefelsäure, und die Lösung coagulirt nicht beim Erhitzen; ebenso in Salzsäure. In Natronlauge ist die Zinnsäure leicht löslich und wird durch einen Ueberschuss des Alkalis nicht wieder ausgeschieden.

Wenn der aus Zinnchloridlösung erhaltene Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, so zeigt er die Zusammensetzung $SnO_2 + 2H_2O$ oder $Sn(OH)_4$. Dasselbe Hydrat, über Schwefelsäure getrocknet, entspricht der Formel $SnO_2 \cdot H_2O$ oder $SnO(OH)_2$. Die Salze dieser Ortho- bezw. Metazinnsäure sind durchaus verschieden von denen der unrichtig so genannten Metazinnsäure. Wenn das Hydrat mässig erwärmt wird, so geht es in die Form der Metazinnsäure über; ebenso durch Behandlung mit siedendem Wasser.

2. Metazinnsäure. Zinn wird von mässig concentrirter Salpetersäure heftig angegriffen und in ein weisses Pulver verwandelt. Durch Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew. wird Zinn in der Kälte in Stannonitrat, Zinnsäure und Metazinnsäure verwandelt. Mit Säure von 1·35 Vol.-Gew. erhält man bei guter Abkühlung Metazinnsäure und eine Lösung von Stannonitrat [R. Weber (80)]. Man erhält die Säure ferner durch Fällen einer Kaliummetastannatlösung mit Säure [Fremy (81)] durch Zersetzen einer Lösung von Natriummetastannat bei 60°. In reiner, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure lösen sich kleine Stückchen Zinn bei 2·2° langsam vollkommen auf; die gelbe Lösung wird beim Erhitzen farblos und scheidet beim Kochen Metazinnsäure aus [Hay (82)], Nach Scott (83) findet die Ausscheidung auch bei niedriger Temperatur, 5° statt, wenn die Lösung dem Lichte ausgesetzt wird.

Die lufttrockne Metazinnsäure hat dieselbe Zusammensetzung $Sn(OH)_4$ oder $SnO_2 + 2H_2O$ wie die normale Orthozinnsäure. Fremy schloss indessen aus der Analyse der Alkalisalze, dass sie eine polymere Modifikation der letzteren sei, nämlich ein Hydrat $Sn_5O_{10} + 10H_2O$. Sie verliert bei 100° Wasser und entspricht dann der Formel $Sn_5O_{10} + 5H_2O$ oder $Sn_5O_5(OH)_{10}$.

Die Metazinnsäure ist unlöslich in Ammoniak. Der aus ihrer Lösung in Kali- oder Natronhydrat durch Säure gefällte gelatinöse Niederschlag löst sich indessen in Ammoniak auf. Denselben Körper erhält man, wenn man Zinn bei einer Temperatur nicht über 0° in Salpetersäure löst. Diese gelatinöse Säure enthält mehr Wasser als die gewöhnliche Metazinnsäure und entspricht lufttrocken der Formel $Sn_5O_{10} + 20H_2O$, sie verliert bei 55° Wasser und wird zu $Sn_5O_{10} + 10H_2O$, unlöslich in Ammoniak.

Die Metazinnsäure ist unlöslich in Salpetersäure, sowie in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte und warme Schwefelsäure wirkt lösend und giebt

eine Verbindung, welche in Alkohol und in Wasser löslich ist; die wässrige Lösung scheidet beim Sieden einen Theil der in Ammoniak unlöslichen Säure, $Sn_5O_{10} + 5H_2O$, aus.

Nach MUSCULUS existiren zwischen den Säuren $SnO_2 + 2H_2O$ und $Sn_5O_{10} + 5H_2O$ mehrere intermediäre Verbindungen.

a) Frisch gefällte, feuchte Zinnsäure ist löslich in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Salpetersäure, desgl. in Kalilauge. Ein Ueberschuss der letzteren fällt krystallinisches Kaliumstannat.

b) Die vorige Säure verändert sich, unter Wasser aufbewahrt, nach einiger Zeit und wird unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Sie löst sich noch in Salzsäure, auch in Kalilauge, aber der durch überschüssiges Kalihydrat hervor gebrachte Niederschlag ist nicht mehr krystallinisch.

c) Die 5 oder 6 Tage lang im Wasser aufbewahrte Säure ist in concentrirter Salzsäure unlöslich geworden, ebenso in Salpetersäure. Aus ihrer Lösung in Kalilauge wird sie durch Salpetersäure gefällt.

d) Nach noch längerem Verweilen in Wasser geht die Säure in Metazinn säure über.

Die Formen (a) und (b) lösen sich in concentrirter Salpetersäure und Salzsaure in Gegenwart von Alkalichloriden, Metazinnsäure ist unter diesen Bedingungen unlöslich. Dass die Formen (a) und (b) nicht Gemische von Zinnsäure und Metazinnsäure sind, geht daraus hervor, dass, wenn man ein solches Gemisch in Kalilauge löst und die Lösung mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt, ein Niederschlag erfolgt. Durch Verbindung dieser verschiedenen Hydrate mit Kalk erhält man Stannate, welche auf dieselbe Menge Kali (K_2O) verschiedene Mengen Zinnsäure ($SnO_2 \cdot H_2O$) enthalten, welche in dem Verhältniss 1:2:3:5 zu einander stehen. Ferner haben SCHIFF und TSCHERMAK ein Zinnoxydulstannat von der Zusammensetzung $Sn_6O_{12} \cdot SnO \cdot 5H_2O$ beschrieben, und WEBER und ROSE haben durch Zusatz von Kalilauge zu einer salzsauren Lösung von Metazinnsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags und darauffolgenden Zusatz von Alkohol ein Kaliumstannat von der Formel $Sn_7O_{14} \cdot K_2O \cdot 6H_2O$ erhalten. Nach MUSCULUS kann man daher sechs polymere Zinnsäuren annehmen:

$SnO_2 \cdot H_2O$ (Zinnsäure)
$Sn_2O_4 \cdot 2H_2O$
$Sn_3O_6 \cdot 3H_2O$
$Sn_5O_{10} \cdot 5H_2O$ (Metazinnsäure)
$Sn_6O_{12} \cdot 6H_2O$
$Sn_7O_{14} \cdot 7H_2O$.

Diese Säuren würden den folgenden Constitutionsformeln entsprechen:

$O = Sn\langle^{OH}_{OH}$

$O\langle^{Sn = (OH)_2}_{Sn = (OH)_2} >O$

$O\langle$ Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂

$O\langle$ Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂ >O Sn = (OH)₂ u. s. w.

Die normale und die Metazinnsäure lassen sich in einander überführen, obgleich beide Modifikationen beim Lösen und Wiederausfällen ihren ursprüng-

licher Charakter beibehalten. Metazinnsäure geht durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Eindampfen zur Trockne in Zinnsäure über (BERZELIUS, LÖWENTHAL). Durch Erhitzen von Metazinnsäure mit viel überschüssigem Kali- oder Natronhydrat bildet sich nach H. ROSE zinnsaures Salz. Ein empfindliches Reagens auf Metazinnsäure in salzsaurer Lösung (Metazinnchlorid) ist nach LÖWENTHAL (84) Zinnchlorür, welches mit Metazinnsäure eine gelbe Fällung giebt.

Colloidale Zinnsäure. Wie die Kieselsäure lässt sich sowohl Zinnsäure als auch Metazinnsäure in eine colloidale Form überführen. Man unterwirft eine mit Alkali versetzte Lösung von Zinnchlorid oder eine mit Salzsäure vermischte Lösung von Kaliumstannat der Dialyse. In beiden Fällen bildet sich zunächst eine farblose Gallerte auf dem Dialysator, aber im Maasse als die Salze diffundiren, geht dieselbe durch die geringe Menge des zurückbleibenden Alkalis wieder in Lösung. Durch fortgesetzte Diffusion, die man durch Zusatz einiger Tropfen Jodtinctur beschleunigen kann, wird auch dies Alkali entfernt. Die gelöste Zinnsäure geht durch Erhitzen in gelöste Metazinnsäure über. Beide Lösungen coaguliren durch Einwirkung kleiner Mengen von Salzsäure oder von vielen Salzen. Umgekehrt wird die gelatinirte Zinnsäure durch freies Alkali bei gewöhnlicher Temperatur in die lösliche Form übergeführte GRAHAM (85).

Eine Lösung von gefällter, gallertartiger Zinnsäure in Zinnchloridlösung hinterlässt auf dem Dialysator reines Zinnoxydhydrat als gallertartige Masse, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure. Die in Wasser lösliche Verbindung der Metazinnsäure mit wenig Salzsäure giebt bei der Dialyse ebenfalls gallertartiges Zinnoxydhydrat [GRAHAM (86)].

Zinntrioxyd, SnO_3. Wenn man eine wässrige, gesättigte Lösung von Zinnchlorür, welche genügend Salzsäure enthält, um die Zersetzung des Zinnchlorürs zu verhindern, bei gewöhnlicher Temperatur mit Bariumsuperoxyd im Ueberschuss behandelt, so bildet sich eine trübe Flüssigkeit, welche Zinnsäure im colloidalen Zustand enthält. Unterwirft man dieselbe der Dialyse, so wird Chlorbarium entfernt, und aus der rückständigen Lösung erhält man nach SPRING (87) beim Eindampfen auf dem Wasserbad Zinntrioxyd oder dessen Hydrat $H_2Sn_2O_7$ als weisse Masse:

$$SnCl_2 + BaO_2 = SnOCl_2 + BaO$$
$$SnOCl_2 + BaO_2 = SnO_3 + BaCl_2.$$

Einige andere Zinnoxyde lassen sich als salzartige Verbindungen zwischen Zinnsäure, bezw. Metazinnsäure und Zinnoxydul ansehen; sie sind unter den Salzen behandelt.

Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur.

Stannosulfid, Zinnsulfür, SnS. Stanniol entzündet sich beim Erhitzen in Schwefeldampf unter Bildung von Zinnsulfür. Wenn man ein Gemisch gleicher Theile Schwefelblumen und Zinnfeile erhitzt, so greift der schmelzende Schwefel das Zinn oberflächlich an, während ein Theil des Schwefels verbrennt. Wenn dunkle Rothgluth nicht überschritten ist, so bleibt eine graue, poröse, zinnreiche Masse zurück. Wird diese pulverisirt und nochmals im Gemisch mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt, so erhält man nach dem Abkühlen eine geschmolzene, metallglänzende, zerreibliche Masse, deren Bruchflächen sehr glänzende Krystallblätter zeigen. Dies Sulfür kann noch Spuren von freiem Schwefel oder Zinn enthalten. Um es davon zu befreien, erhitzt man das Produkt im Wasserstoffstrom. Die Masse schmilzt bei dunkler Rothgluth; bei leb-

hafter Rothgluth verwandelt sie sich in einen grünen Dampf, welcher an den kälteren Stellen des Apparats sich zu Krystallen verdichtet. Es bilden sich zunächst lange Nadeln, auf welchen sich grosse, sehr dünne und sehr glänzende, rautenförmige Blätter absetzen [DITTE (88)].

Zinnsulfür wird ferner erhalten durch Trocknen des aus Stannolösungen mit Schwefelwasserstoff gefällten Stannohydrosulfids. Wenn man letzteres in schmelzendes Zinnchlorür einträgt, so löst es sich in diesem und scheidet sich beim Erkalten in krystallisirter Form aus [SCHNEIDER (89)]. Nach KÜHN (90) bildet Zinn mit geschmolzenem Natriumpentasulfid Zinnsulfür.

Das sublimirte Zinnsulfür bildet eine schöne, krystallinische Masse von bläulichem Metallglanz, welche weich, zerreiblich und abfärbend ist. Man kann es aus schmelzendem Zinnchlorür umkrystallisiren. Bei nahezu der Verflüchtigungstemperatur des letzteren halten 100 Thle. Chlorür 16 Thle. Sulfür in Lösung. Diese Lösung bildet ein leichtflüssiges, rothes Liquidum, welche beim Erkalten eine dunkelbraune, metallglänzende, zerreibliche Masse bildet. Wasser löst daraus das Chlorür auf, und das Sulfür bleibt in Form stahlgrauer, sehr glänzender Krystallblätter zurück.

Das Zinnsulfür schmilzt bei Rothgluth; es zeigt beim Erstarren beträchtliche Volumvermehrung (DITTE). Schon bei der Schmelztemperatur beginnt das Sulfür sich in schön grünen Dampf zu verwandeln.

Das Volumgewicht des sublimirten Sulfürs beträgt 5·273 (DITTE), dasjenige des aus Zinnchlorür umkrystallisirten 4·973 (SCHNEIDER). Die specifische Wärme ist nach REGNAULT (91), auf 1 Grm. bezogen, 0·0837 zwischen 13 bis 98°.

Es ist unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen in Wasserdampf zersetzt es diesen und verwandelt sich unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in reines Zinndioxyd.

DITTE hat gefunden, dass bei Ausführung der Destillation des Zinnsulfürs in einen Strom von reinem Wasserstoffgas dieses kein Schwefelwasserstoffgas bildet und mit sich fortführt, so lange dunkle Rothgluth nicht überschritten wird. Bei Kirschrothgluth ist das Sulfür noch nicht geschmolzen, seine Dampftension ist aber bereits so gross, dass grüne Dämpfe sichtbar werden; zugleich treten Spuren von Schwefelwasserstoff auf; bei heller Rothgluth ist die Verdampfung stärker, und der Wasserstoff reisst 18 bis 20 Tausendstel seines Volumens an Schwefelwasserstoff mit sich; bei Weissgluth bilden sich reichlich Dämpfe, lange Nadeln von Sulfür bilden einen Ring in dem Rohre, und der Wasserstoff, welcher mit einer Geschwindigkeit von 4 Litern in der Stunde das Rohr durchzieht, enthält 37 Tausendstel seines Volumens an Schwefelwasserstoff; am Schluss der Operation bleibt reines Zinn als Rückstand in dem Schifichen. Hieraus folgt, dass Wasserstoff das Zinnsulfür nicht zersetzt. Die immer nur kleine Menge Schwefelwasserstoff, die sich bildet, ist um so grösser, je höher die Temperatur ist; sie ist die Folge der Dissociation des Zinnsulfürdampfes, welche leicht eintreten kann, da die Bildungswärme des Sulfürs nur gering ist.

Dass das Zinnsulfür durch Wasserstoff nicht reducirt wird, erhellt auch daraus, dass, wenn Zinn im geschlossenen Gefässe bei 100° mit Schwefelwasserstoff in Berührung ist, es sich mit einer Schicht von Sulfür bedeckt. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas über Zinn beginnt die Sulfürbildung, sobald das Zinn geschmolzen ist, aber bei einer Temperatur, die unterhalb der Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffs (400°) liegt. In höherer Temperatur tritt die direkte Verbindung des Zinns mit Schwefel hinzu.

Amorphes Zinnsulfür wird von Salpetersäure leicht in Dioxyd umgewandelt; geschmolzenes oder krystallinisches Zinnsulfür wird selbst von siedender Salpetersäure nur schwierig angegriffen.

Von trockenem Chlorwasserstoffgas wird das Zinnsulfür bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Beim Erhitzen bildet sich Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür. Die Gleichung

$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S + (80\cdot4 + 4\cdot6 - 2 \times 22 - Q)$$

verlangt, dass die Bildungswärme Q des Zinnsulfürs geringer als + 41 Cal. sei, was, nach Analogie mit anderen Metallsulfiden zu schliessen, sicher der Fall ist.

Bei Anwendung wässriger Salzsäure gestaltet sich die thermochemische Gleichung folgendermaassen:

$$SnS + 2HCl\ (\text{gelöst}) = SnCl_2\ (\text{gelöst}) + H_2S\ (\text{gelöst}) + (81\cdot2 + 9\cdot2 - 2 \times 39\cdot3 - Q).$$

Die Reaction ist also selbst mit sehr verdünnter Salzsäure möglich, wenn die Bildungswärme des Zinnsulfürs niedriger als 10·6 Cal. ist.

Zinnsulfür kann schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure angegriffen werden. Hierbei ist nicht nur der Grad der Zerkleinerung des Sulfürs von Einfluss, sondern auch die Concentration der Salzsäure. BERTHELOT (92) hat nachgewiesen, dass verdünnte Lösungen von Salzsäure nur bestimmte und beständige Hydrate dieser Säure neben überschüssigem Wasser enthalten, während concentrirte Lösungen dissociirbare Hydrate, demnach eine geringe Menge wasserfreier Chlorwasserstoffsäure enthalten. Krystallisirtes Zinnsulfür wird von kalter verdünnter Salzsäure angegriffen, sobald die Lösung 83 Grm. Chlorwasserstoff auf 1000 Grm. Wasser enthält; in diesem Falle ist noch kein freier Chlorwasserstoff in Folge der Zersetzung eines dissociirbaren Hydrates vorhanden. Jede stärkere Säure greift Zinnsulfür an; die Reaction hört aber auf, sobald der Gleichgewichtszustand zwischen Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zinnsulfür eingetreten ist. Wenn dann Wasser hinzugesetzt wird, so wird das Gleichgewicht gestört, die umgekehrte Reaction tritt ein, und es bildet sich ein Niederschlag von Zinnsulfür. DITTE (93), welcher diese Verhältnisse untersucht hat, giebt an, dass die Bedingungen dieses Gleichgewichtszustandes ziemlich complexer Art sind und mehrere Erscheinungen dabei in Betracht kommen. Wenn Schwefelwasserstoff in Zinnchlorürlösung geleitet wird, so hat der Niederschlag nicht immer das gleiche Aussehen. In einer concentrirten Lösung erscheinen zuerst orangerothe, glänzende Krystallblätter, welche nach und nach braun, dann schwarz werden. Dieselben Krystalle treten auf, wenn man eine saure Zinnchlorürlösung mit sehr wenig Schwefelwasserstoff versetzt, oder wenn man zu einer sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Zinnchlorürlösung unter Umschütteln Wasser hinzusetzt. Diese braunrothen Krystalle sind ein Zinnchlorosulfür, welche durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in Sulfür übergeführt werden. Man kann sie nicht isoliren, da sie beim Auswaschen mit Wasser zersetzt werden und dabei auch aus dem Chlorür unlösliches Oxychlorid entsteht. Die Bildungswärme dieser Verbindung liegt wahrscheinlich zwischen der des Zinnchlorürs und -sulfürs, und die Zersetzung desselben durch Wasser beeinflusst die Herstellung des Gleichgewichtszustandes.

Wenn man verdünnte Salzsäure mit einem Ueberschuss von Zinnsulfür zusammenbringt, so wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff frei, und es entsteht entsprechend wenig Zinnchlorür, so dass ein Gleichgewichtszustand eintritt. Wenn man andererseits Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Zinnchlorürlösung

einleitet, so ist dies Gas fast unlöslich in derselben. Es fällt Zinnsulfür aus, während Chlorwasserstoff frei wird, aber in sehr geringer Menge, entsprechend der Spur Schwefelwasserstoff in Lösung. Auch jetzt tritt ein Gleichgewichtszustand ein. der aber von dem vorigen sich durch die grosse Menge in Lösung befindlichen Zinnchlorürs unterscheidet, während die Menge gelösten Chlorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs in beiden Fällen je die gleiche sein kann. Die Menge des Zinnchlorürs beeinflusst also die Menge des gelösten Schwefelwasserstoffs und damit die Menge des freien Chlorwasserstoffs. Eine gesättigte Zinnchlorürlösung nimmt demnach nur Spuren von Schwefelwasserstoff auf, und Wasser ruft dann nur einen sehr geringen Niederschlag von Zinnsulfochlorid hervor, während eine wenig Zinnchlorür enthaltende, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von Zinnsulfür giebt.

Ein Chlorhydrat des Zinnchlorürs, welches durch Wasser dissociirbar sein könnte, existirt in stark salzsauren Zinnchlorürlösungen nicht, da die Bildungswärme der dissociabeln Chlorwasserstoffhydrate grösser ist, grösser als die bei der Vereinigung von $SnCl_2 + H_2O$ mit einem zweiten Molekül H_2O auftretende Wärme und das Hydrat $SnCl_2 + 2H_2O$ durch Salzsäure einfach in $SnCl_2 + H_2O$ umgewandelt wird.

Von Wichtigkeit ist bei Herstellung des Gleichgewichtszustandes die Temperatur. Eine Salzsäurelösung, die in der Kälte auf Zinnsulfür nicht einwirkt, thut dies in der Wärme, und da die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs mit der Temperatur abnimmt, so treten bei Temperaturänderungen immer neue Gleichgewichtsbedingungen ein.

Stannosulfhydrat, Zinnhydrosulfür fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Stannosalzes als schwarzbrauner Niederschlag aus. Um es rein zu erhalten, sind indessen gewisse Vorsichtsmaassregeln zu erfüllen. Wenn man Zinnchlorür in Wasser löst, so bildet sich wegen des gelösten Sauerstoffs etwas Zinnchlorid, und Schwefelwasserstoff fällt dann neben Sulfür auch etwas Sulfid aus. Bei Behandlung des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure bleibt das Sulfid als gelber Rückstand, während das Sulfür gelöst wird. Ferner ist, da sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, die Fällung des Chlorürs durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig; es bleibt etwas Chlorür in Lösung, welches beim Auswaschen des Niederschlags in unlösliches Oxychlorid übergeht, das dem Schwefelzinn beigemengt bleibt.

Um reines Stannosulfhydrat zu erhalten, löst man am besten Stannohydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und fällt die mit Wasser verdünnte, zum Kochen erhitzte Lösang mit Schwefelwasserstoff.

Das Hydrosulfür ist ein dunkelbraunes Pulver, welches im Vacuum bei 20° getrocknet, schon Wasser verliert und dann der Formel $3SnS + H_2O$ entspricht. Beim Erhitzen wird es zu wasserfreiem Sulfür und geht bei Luftzutritt in der Hitze in Zinndioxyd über. Beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefel wird es zu SnS, welches schmilzt und beim Erkalten krystallisirt.

Salpetersäure verwandelt das Hydrosulfür unter Entwicklung rother Dämpfe in Zinndioxyd. Salzsäure greift dasselbe leichter an, als das wasserfreie Sulfür. Die Einwirkung erfolgt mit einer verdünnteren Lösung, schon mit einer solchen, welche im Liter etwa 40 Grm. Chlorwasserstoff enthält. Auch hier bildet sich, wie beim wasserfreien Sulfür, ein Gleichgewichtszustand, der durch Wasserzusatz unter Fällung von Sulfür gestört wird. Luftzutritt ist hierbei auszuschliessen,

da sich sonst gelbes Bisulfidhydrat bildet [DITTE (93)]. Die Schwefelalkalien wirken auf Zinnsulfür ähnlich ein wie die Alkalihydrate auf Zinnoxydul. Schwefelkaliumlösung greift das Zinnsulfür nicht an, wenn sie nicht wenigstens 200 Grm. Kaliumsulfid auf 1000 Grm. Wasser enthält. Bei stärkerer Concentration geht das Zinnsulfür in metallisches Zinn und Zinnsulfid über, welches als Kaliumsulfostannat in Lösung geht, nämlich dann, wenn die Bildung des Systems $2SnS + K_2S$ weniger Wärme entwickelt, als die des Systems $K_2SnS_3 + Sn$. Bei sehr concentrirter Schwefelkaliumlösung tritt auch das Zinn mit Schwefelkalium in Reaction:

$$Sn + 3K_2S + 2H_2O = K_2SnS_3 + 2K_2O + 2H_2.$$

Bei Gegenwart von Luft löst auch eine verdünnte Schwefelkaliumlösung nach und nach Zinnsulfür auf. Der Sauerstoff der Luft führt etwas Schwefelkalium in Kalihydrat und Schwefel über; letzterer bildet mit der entsprechenden Menge Zinnsulfür Zinnsulfid, welches mit Schwefelkalium Kaliumsulfostannat erzeugt. Wenn die Lösung concentrirt ist, so zersetzt sich ausserdem Zinnsulfür unter Bildung von Sulfostannat und Abscheidung von metallischem Zinn.

Reines Ammoniumsulfhydrat löst das Zinnsulfür weder in der Wärme noch in der Kälte, und man beobachtet nicht dessen Zersetzung in Sulfid und Metall. Bei Luftzutritt wird aber das Ammoniumsulfhydrat in Ammoniak und Schwefel zersetzt, welcher sich in der Flüssigkeit unter Gelbfärbung löst. Das Zinnsulfür reducirt indessen alsbald das gebildete Ammoniumpolysulfid und geht in Zinnsulfid über, welch letzteres dann zu Ammoniumsulfostannat wird.

Wenn man zu in Wasser suspendirtem Zinnsulfür Kalihydrat setzt, so tritt theilweise Umsetzung ein:

$$SnS + K_2O = SnO + K_2S.$$

Da aber auch die umgekehrte Reaction möglich ist, so muss sich ein Gleichgewichtszustand herstellen. Dieser ist je nach der Concentration der Lösung und der Temperatur sehr verschieden beschaffen. Bei 16° ist z. B. die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, welche nicht mehr auf einen Ueberschuss von Zinnsulfür einwirken, für 1000 Grm. Wasser die folgende: $K_2S : K_2O = 5 : 62·7$ Grm. $= 8 : 129·5$ Grm. $= 11 : 202·4$ Grm. Die Zersetzung des Zinnsulfürs durch Kali erfolgt um so leichter, je höher die Temperatur und je concentrirter die Kalilösung ist. Sehr concentrirte Kalilauge zerstört das Zinnsulfür fast sofort. Sobald das entstandene Kaliumsulfat einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hat, wirkt dies, wie oben angegeben, auf das Zinnsulfür; das Kalihydrat verwandelt das entstandene Zinnoxydul in Metall und Kaliumstannat; die über dem Zinn befindliche Lösung enthält schliesslich Kali, Kaliumsulfid, Kaliumstannat und Kaliumsulfostannat. Auf Zusatz von Wasser wird das Gleichgewicht gestört, und da eine geringe Menge Kaliumsulfid hinreicht, um die Wirkung einer viel grösseren Menge Kali aufzuheben, so bildet sich auf dem Zinn eine dunkle Schicht von Zinnsulfür. Man braucht die Flüssigkeit nur zu concentriren oder etwas Kali hinzuzusetzen, um die schwarze Färbung verschwinden zu lassen.

Die Einwirkung von Ammoniak ist etwas verschieden. In der Wärme wie in der Kälte greift dasselbe das Zinnsulfür nur sehr wenig an; es bildet sich etwas Schwefelammonium und eine geringe Menge Zinnoxydul. In stark ammoniakalischer Lösung ist das Zinnsulfür emulsionsartig suspendirt und passirt in diesem Zustande das Filter. Wenn aber die Luft Zutritt hat, so verschwindet das Zinnsulfür vollständig. In dem System $SnS + 2NH_3 + H_2O \rightleftarrows SnO + (NH_4)_2S$ wird das Ammoniumsulfhydrat oxydirt, indem sich Ammoniak bildet und Schwefel,

welcher einen Theil Zinnsulfür in Sulfid überführt, welches sich auflöst. Auch das Zinnoxydul, auf welches Ammoniak nicht einwirkt, wird oxydirt und bildet Ammoniumstannat.

Stannisulfid, Zinndisulfid, SnS_2. Das Zinnsulfid ist seit dem 18. Jahrhundert als Musivgold, *Aurum mosaicum* oder *musivum*, oder Judengold bekannt. Seine richtige Zusammensetzung wurde erst 1812 von DAVY, sowie von BERZELIUS nachgewiesen.

Um es zu bereiten, stellt man ein Amalgam aus 12 Thln. Zinn und 6 Thln. Quecksilber her und mischt dasselbe nach der Zerkleinerung mit 7 Thln. Schwefel und 6 Thln. Salmiak [WOULFF (94)]. Das Gemisch wird in einem Glaskolben im Sandbade langsam bis auf Dunkelrothgluth erhitzt, bis keine weissen Dämpfe mehr entweichen. Es bilden sich Zinnober, Quecksilberchlorür und Zinnchlorür, welche Körper sich zugleich mit Salmiak verflüchtigen, während im Glaskolben eine krystallinische Schicht von Musivgold zurückbleibt [REBOULLEAU (95)]. Durch die Verdampfung des Salmiaks wird eine genügende Menge Wärme verbraucht, um eine zu hohe Temperatursteigerung, welche das Zinnsulfid zersetzen würde, zu verhüten.

Das Musivgold kann ferner erhalten werden, indem man durch ein glühendes Rohr Schwefelwasserstoff und Zinntetrachlorid streichen lässt.

Der beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Stannisalzlösungen bei Gegenwart von Salzsäure erzeugte Niederschlag oder der durch Zersetzung einer Alkalisulfostannatlösung mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag ist Zinnhydrosulfid und geht beim Trocknen unter Luftabschluss in mattgoldgelbes Zinnsulfid über [KÜHN (96)].

Der durch Sättigung einer siedenden Lösung von 4 Thln. krystallisirtem Zinnchlorür in 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Schwefelsäure oder 2 Thl. Salzsäure mit schwefliger Säure gefällte, amorphe Niederschlag geht nach dem Auswascheu und Trocknen durch Sublimation in schön krystallisirtes Musivgold über [KLETZINSKY (97)].

Das Zinnsulfid ist goldgelb, krystallisirt in schönen, glänzenden, hexagonalen Blättchen, welche weich und graphitartig anzufühlen sind, und wird von Säuren, ausgenommen Königswasser, nicht angegriffen. Sein Vol.-Gew. ist 4·42 bis 4·60 [CLARKE (98)]; seine spec. Wärme 0·11932 zwischen 12 und 95° [REGNAULT (91)]. Bei Glühhitze zersetzt es sich in Zinnsulfür und Schwefel (BERZELIUS). Beim Glühen mit 2 Thln. Salpeter verbrennt es mit lebhafter Deflagration zu einem Gemisch von Kaliumsulfat und -stannat. Mit Bleioxyd erhitzt, giebt es metallisches Blei- und Zinnoxydul.

Beim Erwärmen in Chlorgas giebt es Zinnsulfochlorid, $SnCl_4 \cdot SCl_2$ [CASSELMANN (99)]. Durch Behandlung des Zinnsulfids mit Phosphorchlorid in der Glühhitze entsteht Zinnchlorid, gemischt mit Phosphorsulfochlorid und zugleich Phosphorsulfid und Zinnsulfophosphid in kleinen, rothen Krystallen. Durch Erhitzen mit Jod entsteht die Verbindung SnS_2J_4 [SCHNEIDER (100)].

Die Alkalien und Alkalicarbonatlösungen lösen es, letztere unter Kohlensäureentwicklung, indem Kaliumstannat und Schwefelkalium entstehen, welch letzteres sich mit nicht zersetztem Zinnsulfid zu Kaliumsulfostannat vereinigt. Es verbindet sich leicht mit den Alkalisulfiden zu Sulfostannaten [DITTE (101)]. Es bildet mit einer Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung Schwefelkupfer und Zinnchlorid [RASCHIG (102)].

Das Musivgold dient zum Bronziren von Holz u. dergl. Messing wird mit glänzenden, verschiedenartig gefärbten Schichten von Schwefelzinn in folgender Weise überzogen. Man erhitzt eine Lösung von Weinstein und Zinnchlorür und giesst die Lösung von einem entstandenen geringen Niederschlag in eine Lösung von Natriumthiosulfat, schüttelt, erhitzt zum Sieden und trennt die Flüssigkeit von abgeschiedenem Schwefel. Die in die heisse Lösung getauchten Messinggegenstände nehmen je nach der Dauer der Berührung glänzende Farbentöne an, welche in folgender Reihenfolge auftreten: hellgelb, dunkelgelb, kupferroth, carmoisin, dunkelblau, hellblau, irisirend braun, hellbraun.

Das gefällte Zinnhydrosulfid, $SnS(SH)_2$ oder H_2SnS_3, ist gelb, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in heisser Salzsäure. Ammoniumsalzlösungen verwandeln es beim Sieden in Zinnoxyd. Alkalien und Alkalisulfide lösen es leicht zu Stannaten bezw. Sulfostannaten. Durch gelindes Erwärmen wird es zu wasserfreiem Sulfid.

Stannoselenid, Zinnseleniür, SnSe. Das amorphe Zinnseleniürhydrat fällt aus, wenn man Selenwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorür leitet. Es bildet ein braunes, beim Trocknen schwarz werdendes Pulver, leicht in Alkalien und Schwefelalkalien löslich. Es wird beim Erhitzen im Wasserstoffgas nicht zersetzt, noch geschmolzen.

Wasserfreies Zinkseleniür. Wenn man ein äquivalentes Gemisch von Zinnfeile und gepulvertem Selen erhitzt, so tritt nach dem Schmelzen des Selens unter Aufglühen Vereinigung der Stoffe ein. In Folge der starken Wärmeentwicklung verflüchtigt sich etwas Selen. Die zurückbleibende metallisch graue Masse erhitzt man in einem Porcellanschiffchen in reinem Wasserstoffgas. Hierbei entwickelt sich in dunkler Rothgluth etwas Selen; in höherer Temperatur entsteht ein schwach grünlicher Dampf. Dann bilden sich in der Röhre Krystalle, deren Menge bei Weissgluth rasch zunimmt. Der Vorgang erfolgt wie beim Zinnsulfür, aber bei höherer Temperatur. Die Temperatur der Krystallbildung ist nicht viel verschieden von der Schmelztemperatur des Seleniürs, so dass man dasselbe zugleich auch in geschmolzenem Zustande erhält.

Das destillirte Zinnseleniür bildet eine bläulich metallisch glänzende Masse von glänzendem blättrigen Bruch, welche leicht zerreiblich ist und abfärbt.

Auch auf dem Wege der Lösung kann man krystallisirtes Zinnseleniür erhalten. Man schmilzt nach Schneider 3 Thle. Zinn mit 2 Thln. Selen zusammen und löst das erhaltene Produkt in schmelzendem Zinnchlorür. Beim Erkalten der Schmelze krystallisirt das Seleniür aus, welches man mit Hilfe verdünnter Salzsäure isoliren kann. Man kann auch Selen in geschmolzenes Zinnchlorür werfen, wobei sich Zinnchlorid verflüchtigt und die Schmelze Zinnseleniur gelöst enthält.

Man erhält auf diese Weise glänzende, stahlgraue Blätter, deren Vol.-Gew. 6·179 ist. Wenn das wasserfreie reine Zinnseleniür im Wasserstoffstrome erhitzt wird, so schmilzt es und verflüchtigt sich dann. Bei Weissgluth führt der Wasserstoff eine sehr geringe Menge eines, Kupfersalzlösungeu schwarz fällenden Gases mit, und es bleibt im Rohre etwas metallisches Zinn zurück.

Das Zinnseleniür ist unlöslich in Wasser, löslich in schmelzenden Schwefel- und Selenalkalien. Mit einer Lösung von Jod oder Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht ein Gemenge von Zinnselenid mit Zinnjodür bezw. -bromür.

Salpetersäure oxydirt das Zinnseleniür langsam zu Zinnoxyd; ebenso Königswasser. Reines Chlorwasserstoffgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf

Zinnselenitür nicht ein. Bei dunkler Rothgluth beginnt die Einwirkung langsam. Ohne dass Schmelzung eintritt, verflüchtigt sich Zinnchlorür, und der Gasstrom führt dunkelrothe Selendämpfe mit sich fort, welche sich an den kälteren Theilen des Rohres ablagern; ebenso eine sehr geringe Menge Selenwasserstoff. Die Bildungswärme des letzteren ist endothermisch, $Se + H_2 = -5 \cdot 4$. Die Reaction ist also im Wesentlichen

$$SnSe + 2HCl = SnCl_2 \text{ (fest)} + Se + H_2 + (80 \cdot 4 - 44 - Q).$$

Sie ist demnach möglich, wenn die Bildungswärme Q des Zinnseleniürs geringer als 36·4 Cal. ist.

Wässrige Salzsäure greift krystallisirtes Zinnseleniür bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; bei Siedhitze nur langsam. Wie beim Sulfür erhält man auch hier einen Gleichgewichtszustand der Lösung, in welcher der Zusatz von Wasser die Bildung eines Niederschlags von Zinnseleniür bewirkt.

Stanniselenid, Zinndiselenid, $SnSe_2$. Das Hydroselenid erhält man durch Zersetzung einer Lösung von Zinnchlorid mit Selenwasserstoff oder der Lösung eines Alkaliseleniostannats oder -Sulfoseleniostannats mit einer verdünnten Säure in Form eines rothen Pulvers, welches in Alkalisulfiden und -Seleniden sowie in Aetzalkalien leicht löslich ist. Beim Erhitzen des Selenids im Wasserstoffstrom giebt es die Hälfte seines Selengehaltes ab und geht in Zinnseleniür über.

Wasserfreies Zinnselenid entsteht als braunrothes, krystallinisches Pulver. wenn man ein inniges Gemenge von 5 Thln. Jod, 8 bis 10 Thln. Zinnjodid und 4 Thln. Zinnseleniür herstellt und aus diesem mit Schwefelkohlenstoff das Zinnjodid extrahirt (SCHNEIDER):

$$2SnSe + 4J = SnJ_4 + SnSe_2.$$

Sein Vol.-Gew. ist 4·85. Verdünnte Säuren greifen es in der Kälte nicht an. Mit siedender Salpetersäure entstehen selenige Säure und Zinndioxyd. Mit heisser, concentrirter Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser Selen abscheidet, und welche Zinnsäure in Lösung enthält.

Das Stanniselenid löst sich in Alkalien mit rother Farbe; verdünnte Säuren fällen aus der Lösung Stannihydroselenid; es vereinigt sich leicht mit Alkalisulfiden und -Seleniden.

Stannotellurid, Zinntellurür, SnTe. Beim allmählichen Erhitzen von Tellur-Pulver und Zinnfeile tritt, wenn das letztere schmilzt, Verbindung ein, die sich von einem Punkte aus weiter fortpflanzt, ohne dass besondere Erhitzung nöthig wäre. Da die Masse glühend wird, so verflüchtigt sich etwas Tellur als schwarzer Rauch, und es bleibt eine graue, körnige, pulverige Masse zurück. Diese schmilzt beim Erhitzen derselben im Wasserstoffstrom, worauf bei Weissgluth grüne Dämpfe in geringer Menge auftreten. Diese verdichten sich zu salmiakartig geordneten Krystallen, die bei wenig höherer Temperatur schmelzen

Die glänzende, weissgraue Masse hat das Vol.-Gew. 6·478. Beim Erhitzen derselben im Chlorwasserstoffgas beginnt bei dunkler Rothgluth die Einwirkung in dem Sinne, dass sich Zinnchlorür bildet und Tellur, welches von dem Gasstrom mitgerissen wird. Das Tellurür wird von concentrirter Salzsäure auch beim Erhitzen nicht angegriffen.

Wenn man Tellur und Zinn zu einer concentrirten Lösung von Kaliummonosulfid setzt, so löst sich das Tellur bei Siedetemperatur zu einer dunkelrothen, fast schwarzen Flüssigkeit. Das Zinn löst sich dagegen sehr langsam

auf. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich kleine, stahlgraue Rhomboëder von reinem Tellur aus. Das Zinn hat sich in dem Kaliumsulfid zu Kaliumsulfostannat gelöst. Eine Bildung von Zinntellurür oder Kaliumtellurostannat ist also nicht eingetreten.

Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Silicium.

Zinkphosphid. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Zinnchlorid bildet sich nach H. ROSE (103) die Verbindung $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$, welche durch Wasser so zersetzt wird, dass ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung SnP_3 zurückbleibt.

Krystallisirtes Phosphorzinn erhält man, wenn man 3 Thle. glasige Phosphorsäure, 1 Thl. Kohle und 6 Thle. Zinn zusammen glüht. Es entsteht eine zinnweisse Masse, welche 1·37 bis 1·52 ﹪ Phosphor enthält und das Vol.-Gew. 6·793 besitzt. In der Hitze entwickelt sich Phosphor daraus, der an der Oberfläche verbrennt. Wird diese Masse mit siedender Salpetersäure und etwas Salzsäure behandelt, so scheiden sich gelbe, glänzende Krystallblätter aus, deren Zusammensetzung nahezu der Formel Sn_3P_2 entspricht. Salpetersäure greift sie nur bei langem Kochen etwas an; Salzsäure löst sich in der Wärme unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff, wobei ein in Salpetersäure löslicher gelber Rückstand bleibt; beim Behandeln mit heisser Kalilauge entwickelt sich Phosphorwasserstoff, und es bleiben silberweisse Blättchen von der Zusammensetzung SnP zurück [NATANSON und VORTMANN (104)].

Durch Schmelzen eines Gemisches von gleichen Theilen glasiger Phosphorsäure und Zinn erhält man neben Zinnphosphaten einen phosphorhaltigen Metallregulus. Derselbe lässt sich mit dem Messer schneiden und unter dem Hammer zu Blech strecken.

Wenn man Phosphorstücke auf geschmolzenes Zinn wirft, so erhält man beim Erkalten eine weisse, wie Antimon krystallisirte Masse [PELLETIER (105)].

Durch Erhitzen von Zinn in Phosphordampf, wobei man den Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt hat, tritt Vereinigung ein, und nach dem Erkalten zeigt sich eine krystallisirte, leicht spaltbare, silberweisse Masse [SCHRÖTTER (106), VIGUIER (107)]. Der Phosphorgehalt derselben ist ziemlich verschieden, VIGUIER giebt die Formel Sn_2P. Chlor und Salpetersäure zersetzen den Körper, Schwefelsäure ist ohne Einwirkung; er schmilzt in der Wärme unter Ausgabe von Phosphor, welcher verbrennt.

Phosphorzinn von verschiedenem Phosphorgehalt wird in Mariaschein und den Graupener Werken fabricirt als Ersatzmittel für Phosphorkupfer bei der Fabrikation der Bronzen. Man bereitet zwei Sorten, eine mit 5, die zweite mit 2½ ﹪ Phosphor. Es sind silberweisse Massen von blättrigem Bruch.

Zinnarsenid. Zinn und Arsen schmelzen anscheinend in jedem Verhältniss zusammen zu harten, weissen Legirungen, welcher härter und strengflüssiger als Zinn sind. Die aus 15 Thln. Zinn und 1 Thl. Arsen erhaltene Masse krystallisirt in grossen Blättern wie Wismuth. Durch Einwirkung der Hitze zersetzen sich diese Legirungen; bei Luftabschluss entwickelt sich Arsen, bei Luftzutritt arsenige Säure. Salzsäure greift die Zinnarsenide an, indem sich ein Gemisch von Wasserstoff und Arsenwasserstoff entwickelt.

Nach W. SPRING (108) kann man Arsen und Zinn bei gewöhnlicher Temperatur unter sehr hohem Druck (600 Atm.) vereinigen zu Sn_2As_4. Die weisse, metallglänzende, blättrige Masse entwickelt mit Salzsäure Arsenwasserstoff, unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, welcher ein anderes Arsenzinn ist.

Zinnsilicid. Wenn man Silicium und Zinn zusammenschmilzt, so scheidet sich beim Erkalten der Masse viel Silicium krystallisirt wieder aus. Eine Legirung mit 2 bis 3% Silicium ist grau, weiss und etwas brüchig unter dem Hammer. Eine Legirung mit 10% Sillicium ist hellgrau, von grossblättrigem Bruch und reisst leicht unter dem Hammer. Beim Behandeln der Silicide mit Salzsäure geht das Zinn in Lösung, während das Silicium sich theilweise krystallisirt ausscheidet, theilweise in Kieselsäurehydrat übergeht [CL. WINKLER (109)].

Halogenverbindungen des Zinns.*)

Zinnchlorür, Stannochlorid, SnCl (2). Das Chlorür entsteht leicht, wenn über schwach erwärmtes Zinn Chlorwasserstoffgas geleitet wird; ferner wenn Chlorgas auf geschmolzenes Zinn geleitet wird; weiter durch Destillation eines Gemenges von Quecksilberchlorür oder -chlorid mit Zinn oder Zinnamalgam. Die folgenden Gleichungen geben von der Ausführbarkeit dieser Reactionen Rechenschaft:

$$Sn + 2HCl \text{ (gasf.)} = SnCl_2 \text{ (fest)} + H + 36{\cdot}4 \text{ Cal.}$$
$$Sn + 2Cl = SnCl_2 \text{ (fest)} + 80{\cdot}4 \text{ Cal.}$$
$$Sn + HgCl_2 \text{ (fest)} = SnCl_2 \text{ (fest)} + Hg + 17{\cdot}6 \text{ Cal.}$$

Endlich erhält man das wasserfreie Chlorür, wenn man das wasserhaltige Salz bis zur Rothgluth, zweckmässig im Chlorwasserstoffstrom, erhitzt, wobei erst Wasser, dann Zinnchlorür übergeht.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Zinnchlorür bildet eine weisse, glänzende Masse von muschligem Bruch. Es schmilzt bei 250° (MARY) und siedet bei 617 bis 628° [CARNELLEY und WILLIAM (110)]. Es erleidet beim Sieden eine geringe Zersetzung [J. DAVY (111)]. Bei lebhafter Rothgluth entwickelt es Chlor, auch in einer Stickstoffatmosphäre, im Platingefässe sowohl, als auch in solchen aus Porcellan und Glas. Wenn man die Dampfdichte bei 800° in Gefässen aus böhmischem Glase bestimmt, so werden diese schwach angegriffen, Porcellangefässe dagegen bei dieser Temperatur noch nicht. V. und C. MEYER (112) haben die Dampfdichte bei 619, bzw. 697° zu 12·96 (Luft = 1) oder 375·1 (H = 2), bezw. 13·08 gefunden. Darnach würde das Mol. Sn_2Cl_4 (= 378) zusammengesetzt sein. In höherer Temperatur, von 800° ab, nähert sich die Dampfdichte der der Formel $SnCl_2$ entsprechenden 6·53. Später haben V. MEYER und BILTZ (113) folgende Dampfdichten erhalten:

*) 110) CARNELLEY u. WILLIAMS, Journ. chem. soc. 85, pag. 363. 111) J. DAVY, SCHWEIGG. Journ. 10, pag. 121. 112) V. u. C. MEYER, Ber. 1879, pag. 609, 1112, 1195 u. 1292. 113) V. MEYER u. BILTZ, Zeitschr. phys. Chem. 1. 114) PENNY, Journ. chem. soc. 4, pag. 239; Journ. pr. Chem. 55, pag. 208. 115) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 50, pag. 50. 116) GERLACH, DINGL. polyt. Journ. 156, pag. 131. 117) DITTE, Compt. rend. 97, pag. 42. 118) MALLET, Journ. chem. soc. 35, pag. 524. 119) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 52, pag. 531. 120) DIVERS u. TAMAMASA-HAGA, Journ. chem. soc. 47, pag. 623. 121) HERING, Ann. 29, pag. 90. 122) SCHIFF, Ann. 120, pag. 47. 123) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 260. 124) REINSCH, Journ. pr. Chem. 24, pag. 248. 125) VIGNON, Compt. rend. 107, pag. 734. 126) DRYER, Chem. News 48, pag. 257. 127) DITTE, Compt. rend. 94, pag. 792 u. 864; Ann. chim. phys. (5) 27, pag. 145. 128) POGGIALE, Compt. rend. 20, pag. 1182. 129) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 1; 15, pag. 221. 130) KOPP, Gesch. d. Chem. 4, pag. 130. 131) HEUMANN u. KÖHLER, Ber. 1882, pag. 416. 132) GOLDSCHMIDT, Chem. Centrbl. 1881, pag. 489. 133) WATTS u. BELL, Journ. chem. soc. 33, pag. 442. 134) v. KRACKOWITZ, POGG. Ann. 35, pag. 518. 135) BRONNER, DINGL. polyt. Journ. 209, pag. 72. 136) PIERRE, Ann. 64, pag. 160. 137) GERLACH, DINGL. polyt. Journ. 178, pag. 49.

bei 639 678 699 759 790 1113°
8·55 8·57 8·48 8·26 7·7 7·08.

Da in all diesen Fällen die gefundene Dampfdichte grösser ist als die theoretische, 6·53, so ist anzunehmen, dass gleichzeitig Moleküle von $SnCl_2$ und $SnCl_4$ vorhanden sind, welch letztere mit steigender Temperatur mehr und mehr in $SnCl_2$ zerfallen.

Gewässertes Zinnchlorür, Zinnsalz, $SnCl_2 + 2H_2O$. Zinnchlorür löst sich leicht in Wasser, $SnCl_2 + 2H_2O = 5·72$ Cal. (THOMSON).

Man erhält dieselbe Lösung durch Auflösung von Zinn oder Stannohydroxyd in Salzsäure.

Aus der wassrigen Lösung krystallisirt das, Zinnsalz genannte, Hydrat $SnCl_2 + 2H_2O$ in wasserhellen. monoklinen Säulen, auch in Octaëdern. Wenn die Krystallisation bei Gegenwart von etwas Zinnoxydul erfolgt, so erhält man seideglänzende Nadeln oder verfilzte Blättchen. Das Hydrat hat einen widrigen metallischen Geschmack. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung (— 52 Cal.).

Die Volumgewichte von Zinnchlorür-Lösungen bei 15° sind nach GERLACH:

Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2 + 2H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2 + 2H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2 + 2H_2O$
1·013	2	1·212	28	1·497	54
1·026	4	1·230	30	1·525	56
1·040	6	1·249	32	1·554	58
1·054	8	1·268	34	1·582	60
1·068	10	1·288	36	1·613	62
1·083	12	1·309	38	1·644	64
1·097	14	1·330	40	1·677	66
1·113	16	1·352	42	1·711	68
1·128	18	1·374	44	1·745	70
1·144	20	1·397	46	1·783	72
1·161	22	1·421	48	1·821	74
1·177	24	1·445	50	1·840	75
1·194	26	1·471	52		

Nach PENNY (114) schmilzt das Zinnsalz bei 37·7° und krystallisirt wieder beim Erkalten. Das spec. Gew. ist 2·710 bei 15.5°, das der geschmolzenen

138) THORPE, Journ. chem. soc. 37, pag. 331. 139) ANDREWS, Journ. chem. soc. 1, pag. 27. 140) BESSON, Compt. rend. 109, pag. 940. 141) GERARDIN, Compt. rend. 51, pag. 1097. 142) NÖLLNER, Jahresber. 1865, pag. 238. 143) TSCHERMAK, Journ. pr. Chem. 86, pag. 334. 144) H. ROSE, POGG. Ann. 42, pag. 517. 145) CASSELMANN, Ann. 83, pag. 267. 146) R. ENGEL, Compt. rend. 103, pag. 213. 147) SEUBERT, Ber. 20, pag. 793. 148) KLEIN, Ann. 74, pag. 85. 149) KUHLMANN, Ann. 37, pag. 319. 150) WEBER, POGG. Ann. 118, pag. 471. 151) HAMPE, Ann. 126, pag. 43. 152) WEBER, POGG. Ann. 123, pag. 347. 153) FROUVELLE, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 322. 154) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 159 u. 163. 155) MAHN, Jen. Zeitschr. f. Med. u. Natk. 5, pag. 160. 156) R. ENGEL, Compt. rend. 103, pag. 213. 157) SEUBERT, Ber. 20, pag. 793. 158) RÖSLER, DINGL. polyt. Journ. 186, pag. 38. 159) BOULLAY, Ann. 29, pag. 101. 160) RAYMANN u. PREIS, Ann. 223. pag. 323. 161) PERSONNE, Compt. rend. 56, pag. 216. 162) LADENBURG, Ann. Suppl. 8, pag. 60. 163) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 34, pag. 372. 164) HENRY, Philos. Transact. 1845, pag. 363. 165) SCHNEIDER, POGG. Ann. 127, pag. 624. 166) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 169. 167) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 79, pag. 419, 168) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 37. 169) R. WAGNER, Ber. 1886, pag. 896.

Masse 2·588 bei 37·7°. Bei stärkerem Erhitzen verliert es Wasser und Salzsäure, und es bleibt ein Gemisch von Zinnchlorür und Zinnoxyd zurück.

Wenn man Zinnhydroxydul in Zinntetrachloridlösung auflöst, beide Körper zu gleichen Molekülen, so bildet sich ein dickflüssiges Liquidum, aus welchem beim Abkühlen auf 0° zerfliessliche Nadeln des Hydrates $SnCl_2 + 4H_2O$ sich abscheiden. Dieselben schmelzen bei 50° [SCHEURER-KESTNER (115)]. GERLACH (116) konnte sie nicht erhalten.

Wenn man Chlorwasserstofigas über Zinnsalzkrystalle leitet, so erwärmt sich die Masse und schmilzt. Beim Abkühlen derselben scheidet sich eine Flüssigkeit, die gesättigte Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure, ab, während kleine, glänzende Krystalle des Hydrates $SnCl_2 + H_2O$ ausfallen [DITTE (117)].

Das Zinnsalz wird industriell in folgender Weise dargestellt. Granulirtes Zinn wird in kupfernen, mit Dampfheizung versehenen Kesseln in Salzsäure aufgelöst, wobei das Zinn immer im Ueberschuss sein muss, damit das Kupfer nicht angegriffen wird. Man wendet auf 200 Kgrm. Zinn 380 Kgrm. Säure von 22° B. an. Anfangs lässt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen; wenn die Flüssigkeit 45° B. zeigt, muss man erwärmen, wobei man nicht über 70° hinausgeht. Wenn die Lösung 75 bis 78° B. zeigt, so decantirt man dieselbe in Thongefässe, in welchen nach einigen Tagen die Krystallisation vollzogen ist. Man lässt die Mutterlauge ablaufen und trocknet die Krystalle in einem warmen Luftstrom. Beim Trocknen an der Sonne würde sich das Produkt mit einer Schicht von unlöslichem Oxychlorid bedecken.

Das Zinnsalz ist ein kräftiges Reductionsmittel. Es wird in der Kattundruckerei viel gebraucht, um auf Eisenoxyd und Manganoxyd zu ätzen. Die in eine niedrige Oxydationsstufe übergeführten Oxyde lösen sich in der mit Salzsäure versetzten Zinnsalzlösung. Eine solche Lösung vermag auch schnell Rostflecke aus Wäsche zu entfernen. Das Zinnsalz dient auch vielfach als Beizmittel. Die Nuancen beizenfärbender Farbstoffe werden dadurch leuchtender oder in ihrem Farbton modificirt. Allein oder im Gemisch mit Schwefelsäure oder mit

---

170) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 1; 15, pag. 221; 9, pag. 1. 170a) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 185; 16, pag. 442 171) WEBER, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 121. 172) WÄCHTER, Journ. prakt. Chem. 30, pag. 99. 173) SIMON, Rep. Pharm. 65, pag. 207. 174) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 567. 175) BERTHIER, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 81. 176) ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 45. 177) LENSSEN, Ann. 114, pag. 113. 178) SCHIFF, Ann. 120, pag. 47. 179) H. STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 448. 180) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 87. 181) DITTE, Compt. rend. 104, pag. 172. 182) KRASKOWITZ, POGG. Ann. 35, pag. 518. 183) HAEFFELY, Phil. Mag. (4) 10, pag. 290. 184) REYNOSO, Journ. prakt. Chem. 54, pag. 261. 185) HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 102, pag. 1017. 186) CASSELMANN, Ann. 83, pag. 257. 187) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 504. 188) LOTZ, Ann. 91, pag. 49. 189) ORDWAY, Sillim. Amer. Journ. (2) 23, pag. 220. 190) DITTE, Compt. rend. 96, pag. 701. 191) TESSIÉ DU MOTAY, DINGL. pol. Journ. 195, pag. 376. 192) FUCHS, Journ. prakt. Chem. 5, pag. 318. 193) WÄCHTER, Ann. 68, pag. 116. 194) FIGUIER, DINGL. pol. Journ. 93, pag. 222. 195) DEBRAY, Compt. rend. 100, pag. 1035. 196) MÜLLER, Journ. prakt. Chem. (2) 30, pag. 252. 197) FUCHS, KASTN. Arch. 23, pag. 268. 198) BERZELIUS, POGG. Ann. 28, pag. 443. 199) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 457. 200) TSCHERMAK, Wien. Akad. Ber. (2) 44, pag. 734. 201) DITTE, Compt. rend. 95, pag. 641 u. 1790. 202) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 13, pag. 125. 203) BUNSEN, Ann. 106, pag. 1. 204) LENSSEN, Ann. 78, pag. 193. 205) LÖWENTHAL, Journ. prakt. Chem. 76, pag. 484. 206) STROMEYER, Ann. 117, pag. 261. 207) PELLET u. ALLART, Bull. soc. chim. 27, pag. 438.

Alkali, dient es zur Vorbereitung von Baumwollenstoffen, die mit solchen Farben bedruckt werden, welche sich beim Dämpfen fixiren.

Das Zinnchlorür absorbirt ziemlich rach den Sauerstoff der Luft, indem sich Zinnchlorid und Zinnoxyd bilden. Eine klare Zinnsalzlösung trübt sich an der Luft; es scheiden sich weisse Flocken aus, und schliesslich wird die ganze Masse dick. Der gelblich weisse Niederschlag ist gelatinös, verstopft das Filter und lässt sich nicht ohne Zersetzung auswaschen. Nach MALLET (118) zeigte ein solcher gummiartiger Niederschlag die Zusammensetzung $SnOCl_2 + H_2O$. Beim Erwärmen zersetzte er sich in Salzsäure und Zinnoxyd. Sauerstoffgas wird beim Durchleiten durch eine concentrirte Zinnchlorürlösung nicht absorbirt, rasch dagegen durch verdünnte Lösungen unter Bildung von Zinnchlorid und Zinnoxyd. Wenn die Lösung sehr verdünnt ist, findet die Absorption indessen nur sehr langsam statt [SCHEURER-KESTNER (119)].

Oxydationsmittel wirken energisch auf Zinnchlorür ein. Salpetersäure bewirkt die Bildung von Zinnoxyd (Metazinnsäure), Zinnchlorid und rothen Dämpfen unter lebhafter Wärmeentwicklung [SCHEURER-KESTNER]. Die Reaction

$$6SnCl_2 + 4HNO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 4NO + 2H_2O$$

entwickelt 288 Cal.

Bei keinem Concentrationsgrade geht die Reduction der Salpetersäure bis zur Bildung von Ammoniak, vorausgesetzt, dass keine Salzsäure zugegen ist. Lässt man Salpetersäure auf ein Gemisch gleicher Aequivalente Zinnchlorür und Chlorwasserstoff einwirken, so bildet sich Zinnchlorid-Chlorammonium:

$$8SnCl_2 + 18HCl + 2HNO_3 = 7SnCl_4 + 2NH_4Cl \cdot SnCl_4 + 2H_2O\ (+ 316\ \text{Cal.})$$

Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt bei Gegenwart von Salzsäure nicht auf Zinnchlorür ein. Bei etwas grösserer Concentration oder bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure bildet sich Hydroxylammoniumchlorid [DIVERS und TAMAMASA HAGA (120)].

Kaliumchlorat greift das Zinnchlorür unter starker Wärmeentwicklung an. Aus der Lösung krystallisirt durch Eindampfen bei gelinder Wärme das gewässerte Zinnchlorid $SnCl_4 + 5H_2O$.

Zinnchlorürlösung reducirt unterchlorige Säure zu Chlor unter Bildung von Zinnchlorid [BALARD].

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Zinnchlorür trübt sich beim Behandeln mit schwefliger Säure, besonders beim Erwärmen, indem neben Zinnchlorid ein Niederschlag von Zinnsulfid gebildet wird [HERING (121)]. Mittelst dieser Reaction kann man schweflige Säure in der Salzsäure des Handels nachweisen:

$$6SnCl_2 + 2SO_2 + 8HCl = SnS_2 + 5SnCl_4 + 4H_2O.$$

Auf Zusatz von krystallisirtem Chromsäureanhydrid zu einer warmen Zinnchlorürlösung bildet sich ein dickes, grünes Liquidum, aus dem sich beim Erkalten Krystalle von $SnCl_4 + 3H_2O$ ausscheiden:

$$6SnCl_2 + 4CrO_3 = 3SnCl_4 + 3SnO_2 + 2Cr_2O_3\ (+ 184\ \text{Cal.})$$

Arsensäure wird zu arseniger Säure [SCHIFF (122)], bei längerem Erhitzen diese zu Arsen, antimonige Säure zu Antimon reducirt (WOULFE (94)]. Wolframsäure wird durch Einwirkung von Zinnchlorür zu blauem Suboxyd, Molybdänsäure zu blauem Oxyd, Mangansäure zu Manganoxydul, Mangansuperoxyd beim Kochen zu Manganoxydul, Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz, Kupferoxyd und seine Salze zu Kupferchlorür, Quecksilberoxyd zu Quecksilberchlorür und Quecksilber:

$$2HgCl_2(\text{gel.}) + SnCl_2(\text{gel.}) = Hg_2Cl_2(\text{fest}) + SnCl_4(\text{gel.}) + 38{\cdot}8 \text{ Cal.};$$
$$HgCl_2(\text{gel.}) + SnCl_2(\text{gel.}) = Hg + SnCl_4(\text{gel.}) + 17{\cdot}4 \text{ Cal.}$$

Silbersalze werden zu Silber reducirt; mit Goldsalzen entsteht ein brauner oder purpurfarbiger Niederschlag.

Chlorgas führt wasserfreies Zinnchlorür unter Lichtentwicklung in Chlorid über; $SnCl_2(\text{fest}) + Cl_2 = SnCl_4(\text{flüss.}) + 48{\cdot}8$ Cal.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Zinnsalzlösungen hat BERTHELOT (123) die Entwickelung verschiedener Wärmemengen, von 73 bis 78·2 Cal. beobachtet. Es hat dies darin seinen Grund, dass das Wasser auf Metallsalze eine zersetzende Wirkung in dem Sinne ausübt, dass saure und basische Salze entstehen, und das Chlor zunächst die letzteren unter Bildung von Hypochlorit angreift, wodurch die Wärmeentwicklung herabgedrückt wird. Mit der Zeit tritt der definitive Zustand der Zinnchloridbildung ein. Wenn Salzsäure zugegen ist, so dass kein basisches Salz entstehen kann, hat man das Maximum der Wärmeentwicklung;

$$SnCl_2 \text{ (gelöst in Salzs.)} + Cl_2 = SnCl_4 \text{ (gelöst)} + 77 \text{ Cal.}$$

Eine Zinnsalzlösung, welche mit Weinsäure versetzt ist, wird weder von Natron, noch von Natriumcarbonat gefällt, und die so erhaltenen alkalischen Lösungen sind sehr energische Reductionsmittel.

Aus der stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür wird durch Kupfer metallisches Zinn als grauschwarzes Pulver gefällt, besonders bei Zutritt von Luft und beim Sieden [REINSCH (124)]. Ebenso durch Zink; ist die Lösung aber neutral, so ist das gefällte Zinn stark oxydulhaltig und ist dann schwer oder nicht schmelzbar. Solches Zinn verliert diese Eigenschaft durch Behandlung mit Stoffen wie Chlorzink, Salmiak, Harz, Borax, Alkali in der Schmelzwärme [L. VIGNON (225)].

Zinnchlorürlösung giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Brucin (0· 1 Grm. Brucin, 1 Cbcm Salpetersäure, 50 Cbcm. Wasser) eine sehr empfindliche rotviolette Farbenreaction [DRYER (126)].

Stannooxychloride. Beim Lösen von Zinnchlorür in Wasser zersetzt sich ersteres zum Theil. Die etwas saure Lösung enthält mehr Chlorwasserstoff, als dem gelösten Zinnchlorür entspricht, und zugleich scheidet sich ein weisser gelatinöser Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen zusammenballt und die Zusammensetzung $SnCl_2 \cdot 4SnO + 6H_2O$ hat [DITTE (127)].

Wenn man diese Verbindung in Wasser suspendirt und dann allmählich Zinnchlorür zusetzt, so geht dieselbe in ein schweres Krystallpulver über. Indem man dasselbe in der Lösung durch Erhitzen auflöst und erkalten lässt, erhält man kleine weisse durchsichtige Blättchen von der Formel $2SnCl_2 \cdot 3SnO + 6H_2O$. Dieselben lösen sich leicht in verdünnten Säuren, in kaltem Wasser kaum. Wasser von 100° zersetzt sie rasch, löst Zinnchlorür auf und wird stark sauer. Wenn die Flüssigkeit verdünnt genug ist, um alles Oxychlorür zu zersetzen, so scheidet sich wasserfreies krystallisirtes Zinnoxyd, bald schwarz, bald olivfarben, aus. In Lösung ist dann nur Zinnchlorür und Salzsäure.

Wenn man das Oxychlorür $2SnCl_2 \cdot 3SnO + 6H_2O$, statt mit heissem Wasser, mit Zinnchlorürlösung behandelt, so löst es sich um so leichter, je concentrirter und heisser diese Lösung ist. Bei einem gewissen Concentrationsgrad indessen verändern sich die Krystalle und lassen eine weisse gelatinöse Masse zurück. Diese kann ohne Zersetzung nicht ausgewaschen werden. Auf porösem Porcellan getrocknet, bildet sie eine gelbliche hornartige Substanz, die in verdünnten Säuren leicht löslich ist, ebenso in wenig Wasser; durch viel Wasser wird sie zersetzt. Dies ist ein Oxychlorür, dem DITTE die Formel $SnCl_2 \cdot SnO + 4H_2O$ zuertheilt.

Wenn man einen Zinnchlorürkrystall in siedendes Wasser, in welchem Zinnhydroxydul suspendirt ist, fallen lässt, so färbt sich die Masse sofort rosa, dann roth, und alsbald setzt sich alles Zinnoxydul in wasserfreier krystallinischer Form ab. Wenn man nun nach und nach weiter Krystalle von Zinnchlorür zusetzt, so verwandelt sich das schwarze Oxyd allmählich in ein weisses schweres Krystallpulver. Die dabei auftretenden Vorgänge sind folgende: Wenn eine sehr geringe Menge Zinnchlorür auf Zinnhydroxydul einwirkt, so ist das Bestreben zur exothermischen Bildung eines Oxychlorürs vorhanden. In genügend an Chlorür reichen Flüssigkeiten entsteht in der That das Oxychlorür $2SnCl_2 \cdot 3SnO + 6H_2O$. Andererseits wird das zunächst gebildete Oxychlorür durch die zu verdünnte Lösung sofort zersetzt werden in freie Salzsäure, Zinnchlorür und Zinnoxydul, welches sich unter diesen Umständen wasserfrei und krystallisirt ausscheidet. Die frei gewordene Säure bildet von neuem eine kleine Menge Oxychlorür auf Kosten des Stannohydroxyds, welches leichter angreifbar ist, als das wasserfreie Oxydul. Dies Oxychlorür wird wiederum zersetzt u. s. w., bis alles Hydroxydul auf dem Wege über das Oxychlorür zu anhydrischem Oxydul geworden ist. Wenn jetzt weiter Zinnchlorür hinzugesetzt wird, so wird bei hinreichender Menge des letzteren auf Kosten des Oxyduls Stannoxychlorür $2SnCl_2 \cdot 3SnO + 6H_2O$, in weissen Krystallen entstehen. Weiterer Zusatz von Zinnchlorür führt einen solchen Grad von Concentration herbei, dass das Oxychlorür $SnCl_2 \cdot SnO$ bestehen kann, welches dann bei hinreichender Menge von Chlorür das Endresultat der Vorgänge bildet (DITTE).

Zinnchlorür-Ammonniak, $SnCl_2 \cdot NH_3$. Nach PERSOZ absorbirt Zinnchlorür 1 Mol. Ammoniak, wenn es in diesem Gase erwärmt wird. Nach BERZELIUS bilden sich bei Uebersättigung von Zinnchlorürlösung mit Ammoniak und Eindampfen der Lösung im Vacuum Krystalle der Ammoniakverbindung. Man kann die Verbindung als ein Stannoammoniumchlorid $NH_3(SnCl)Cl$ oder $Sn(NH_3Cl)Cl$ auffassen.

Ammonium-Zinnchlorür. Wenn man äquivalente Mengen Salmiak und Zinnchlorür in so wenig Wasser wie möglich auflöst, so erhält man eine sehr saure, leicht trübe Flüssigkeit, welche Sauerstoff aus der Luft absorbirt, indem sich ein gelblicher, gelatinöser Niederschlag von Zinnoxyd absetzt. Nach einigen Stunden krystallisiren dann aus der Lösung gut ausgebildete gerade Prismen des Doppelchlorürs $SnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + 2H_2O$. Wasser löst dieselben und bewirkt deren Zersetzung, besonders beim Sieden.

Das Doppelsalz $SnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$ bildet sich als Rückstand beim Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak, wobei Wasserstoff und Ammoniak entweichen (PROUST, BERZELIUS). Die luftbeständigen rhombischen Krystalle sind in höherer Temperatur sublimirbar; in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

POGGIALE (128) beschreibt das Salz $SnCl_2 \cdot 4NH_4Cl + 3H_2O$ als büschelförmig angeordnete Nadeln, welche luftbeständig, aber zersetzlich durch Wasser.

Kalium-Zinnchlorür, $SnCl_2 \cdot 2KCl + H_2O$, ist wie das vorhergehende Doppelsalz aus concentrirter wässriger Lösung erhalten worden; es bildet rhombische Prismen. MARIGNAC (129) hat auch das Salz $SnCl_2 \cdot 2KCl + 2H_2O$ erhalten; POGGIALE das Salz $SnCl_2 \cdot HKCl + 3H_2O$.

Barium-Zinnchlorür, $SnCl_2 \cdot BaCl_2 + 4H_2O$, krystallisirt nach MARIGNAC aus dem Gemisch beider Chloride.

Platinchlorid-Zinnchlorür, $PtCl_4 \cdot 2SnCl_2 + 12H_2O$, bildet stark hygroskopische Schuppen.

Stannichlorid, Zinntetrachlorid, $SnCl_4$. Diese Verbindung ist seit langer Zeit als *Liquor* oder *Spiritus fumans Libavii* bekannt. LIBAVIUS scheint indessen nicht der Entdecker derselben zu sein; denn er redet in seiner *Alchemia pharmaceutica* (1597) und in *Syntagma arcanorum chymicorum* lib. III, cap. XIV (1611) davon als von einer bekannten Sache. Er bereitete das Chlorid durch Destillation von Zinn oder Zinnamalgam mit 4 Thln. Calomel. DEMACHY wusste 1770, dass die Verbindung mit wenig Wasser zu einer Krystallmasse erstarrt. Die das Chlorid enthaltende Auflösung von Zinn in Königswasser ist seit etwa 1630 allgemeiner bekannt, seitdem DREBBEL ihre Verwendbarkeit in der Färberei auffand (130).

Man stellt das Chlorid dar durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Zinn oder Stanniol. Die Vereinigung erfolgt unter starker Wärme- und Lichtentwicklung: $Sn + 4Cl = SnCl_4 + 129 \cdot 2$ Cal. Durch Destillation des Produkts erhält man es in reinem Zustande. Auch Zinnchlorür vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor.

Man erhält es ferner, wenn Chlorsulfosäure $SO_2(OH)Cl$ auf Zinn einwirkt, oder wenn man Chlorwasserstoffgas auf Zinngranalien leitet, die mit rauchender Schwefelsäure bedeckt sind. Es bildet sich in letzterem Falle zunächst Chlorsulfosäure, welche dann das Zinn unter Entwicklung von schwefliger Säure angreift

$$Sn + 4SO_3HCl = SnCl_4 + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren untere Chlorsulfosäure, deren obere Zinnchlorid ist [HEUMANN und KÖHLER (131)].

Nach GOLDSCHMIDT (132) entsteht Zinnchlorid bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Zinn:

$$Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3.$$

Es entsteht weiter beim Ueberleiten von Tetrachlorkohlenstoff über glühendes Zinndioxyd. Statt des Chlorkohlenstoffs kann man ein Gemisch von Chlor und Kohlensäure verwenden, welches vorher über glühende Kohle geleitet wird [WATTS und BELL (133)].

Man kann ferner Chlornatrium mit Stannisulfat der Destillation unterwerfen [v. KRASKOWITZ (134)]. BRONNER (135) löst reines Zinnchlorür in rauchender Salzsäure und setzt dann Kaliumchlorat zu, bis die Flüssigkeit gelb wird.

Eigenschaften. Das Zinntetrachlorid ist eine farblose, schwere Flüssigkeit vom Vol.-Gew. 2·2267 bei 0° [PIERRE (136)], 2·234 bei 15° [GERLACH (137)], 2·27875 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, [THORPE (138)]. Die Ausdehnung durch die Wärme ist $v = 1 + 0{\cdot}00116055\,t + 0{\cdot}000000646167\,t^2 + 0{\cdot}000000007727\,t^3$ (THORPE). Der Siedepunkt liegt bei 120° unter einem Druck von 767 Millim. (DUMAS); 115·4 bei 753 Millim. (PIERRE); 112·5 bei 752 Millim. [ANDREWS (137)]. Es wird bei — 33° fest [BESSON (140)].

Die Dampfdichte ist 9·1997 bei 124°. Ein Liter Dampf ist also 11·9514 Grm. schwer. Die specifische Wärme beträgt 0·1476 zwischen 14 und 98°; die specifische Wärme des Dampfes, bei constantem Druck zwischen 149 und 274° gemessen, 0·09388 (REGNAULT). Die latente Verdampfungswärme ist, auf 1 Grm. bezogen, 0·046838 Cal. Sein Brechungsindex ist 1·5070 für rothes Licht, 1·5225 für gelbes, 1·5318 für violettes. Der Dampf dreht die Polarisationsebene des Lichtes (BICHAT).

Das Zinnchlorid ist für viele Körper ein gutes Lösungsmittel. Es lässt sich in jedem Verhältniss mischen mit Brom und Schwefelkohlenstoff und löst ungefähr dieselben Körper wie letztere Substanz, aber in schwächeren Verhältnissen:

So lösen 100 Grm. Zinnchlorid

bei 90°	.....	6·2 Grm. rhombischer Schwefel
„ 101°	.....	6·8 „ „ „
„ 110°	.....	8·7 „ „ „
„ 112°	.....	9·9 „ „ „
„ 121°	.....	17·0 „ „ „

Jod wird in der Wärme in beträchtlicher Menge gelöst und krystallisirt beim Erkalten aus; ebenso gelber Phosphor, der sich aber in flüssigem, bald erstarrendem Zustande ausscheidet. Amorpher Schwefel löst sich nur nach lange fortgesetztem Kochen und krystallisirt in Octaëdern aus. Unlöslich sind rother Phosphor, Tellur, Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, die Metalloxyde und -chloride (GERARDIN). Zinnchlorid greift Quecksilber in geringem Maasse an, indem sich etwas Quecksilberchlorür auf der Oberfläche des letzteren Metalls bildet (DUMAS). Die Reaction ist nur schwach exothermisch:

$$SnCl_4 + 2Hg = SnCl_2 + Hg_2Cl_2 + (-129{\cdot}2 + 80{\cdot}4 + 62{\cdot}4) \text{ Cal.}$$

Wenn ein Gemisch von Wasserdampf und Zinnchloriddampf durch ein glühendes Rohr geleitet wird, so enstehen Chlorwasserstoff und krystallisirtes Zinnoxyd.

Zinnchloridhydrate. Zinntetrachlorid giebt an feuchter Luft weisse Dämpfe aus; es vereinigt sich mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; bei der Lösung von $SnCl_4$ in viel Wasser werden 28·2 Cal. frei. Eine solche Lösung entsteht auch aus Zinnoxydhydrat und Salzsäure, bei welcher Reaction 3 Cal. entwickelt werden.

Man kennt mehrere Hydrate des Zinntetrachlorids.

1. $SnCl_4 + 3H_2O$. Wenn man Zinntetrachlorid tropfenweisse in Wasser giesst, so verwandelt es sich vor der Lösung in eine Krystallmasse obiger Zusammensetzung. Dasselbe Hydrat bildet sich in undicht verschlossenen Flaschen, welche Tetrachlorid enthalten.

Wenn man umgekehrt Wasser allmählich in Zinnchlorid giesst, so bilden sich zwei Schichten, und es kommt ein Zeitpunkt, wo die wässrige Lösung, die eine starke Contraction erleidet, dichter ist, als das nicht angegriffene Chlorid. Das Hydrat $SnCl_4 + 3H_2O$ selbst ist dichter, als das Zinnchlorid. Im Vacuum verlieren die Krystalle des Hydrats ein Mol. Wasser.

2. $SnCl_4 + 4H_2O$. Eine Lösung von 1 Mol. $SnCl_4$ in 4 Mol. Wasser scheidet beim Eindampfen unterhalb 30° Krystalle dieses Hydrats aus.

3. $SnCl_4 + 5H_2O$ ist am leichtesten zu erhalten. Dies Hydrat scheidet sich aus jeder wässrigen Lösung von Zinnchlorid beim Eindampfen aus in weissen, opalescirenden, sehr zerfliesslichen Krystallen, welche in der Wärme schmelzen, im Vacuum 3 Mol. Wasser verlieren und zu $SnCl_4 + 3H_2O$ werden. Dies Hydrat wird industriell verwendet. Man stellt es dar aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Zinnchlorüis. Man giesst diese in etwa 40° warme Thongefässe und setzt portionsweise Salpetersäure zu. Nach jedem Zusatz entwickeln sich reichlich salpetrige Dämpfe. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein unter stürmischer Gasentwickelung, und die bis dahin trübgraue Flüssigkeit wird mit einem Mal durchsichtig und goldgelb. Aus der 70° B. zeigenden Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von $SnCl_4 + 5H_2O$ aus.

4. Das Hydrat $SnCl_4 + 8H_2O$ scheidet sich aus wenig concentrirten Lösungen von Zinnchlorid bei niedriger Temperatur in grossen, durchsichtigen Krystallen aus, welche noch zerfliesslicher sind, als das vorhergehende Hydrat [GERLACH (157)].

5. Ein Hydrat $SnCl_4 + 9H_2O$ erhielt NÖLLNER (142) aus einer durch Behandlung von Zinnchlorür mit Königswasser dargestellten Lösung von Zinnchlorid bei niedriger Temperatur in Form wasserheller, rhombischer Octaëder welche oberhalb 19° zerfliessen.

Auch mit Aethyl- und Amylalkohol bildet das Zinnchlorid krystallisirte Verbindungen.

Die wässrige Lösung von Zinnchlorid erhält man durch Auflösen des Salzes oder seiner Hydrate in Wasser, oder durch Sättigen einer Lösung von Zinnchlorür mit Salpetersäure, sowie durch Auflösen von Zinn in Königswasser.

Beim Lösen von Zinntetrachlorid in Wasser tritt ausser Wärmeentwickelung eine starke Contraction ein. Eine Lösung, welche 70§ Tetrachlorid enthält, nimmt nur ein Volumen von 0·82 der Summe der Volumina des Wassers und des Zinnchlorids ein; ihr Vol.-Gew. ist 1·973. Man hat

P	Spec. Gew. bei 15°	V	V'	V''
10	1·082	92·42	94·48	97·82
20	1·174	85·18	88·95	95·76
30	1·279	78·19	83·43	93·72
40	1·404	71·22	77·90	91·42
50	1·556	64·26	72·38	88·78
60	1·743	57·37	66·86	85·81
70	1·973	50·86	61·33	82·63
80	—	—	55·81	—
90	—	—	50·28	—
100	2·234	44·76	44·76	100

Hier ist P der Procentgehalt der Lösung an Zinnchlorid; V das Volumen von 100 Gewthln. (100 Gewthle. Wasser = 100), V' das Volumen, welches 100 Gewthle. einnehmen würden, wenn keine Contraction stattfände; V'' das Volumen nach der Mischung der Bestandtheile, deren Volumina summirt = 100 sein würde [GERLACH (137)].

Die Volumgewichte wässriger Zinnchlorid-Lösungen sind bei 15° nach GERLACH:

Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4 + 5H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4 + 5H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4 + 5H_2O$
1·012	2	1·2268	34	1·538	66
1·024	4	1·242	36	1·563	68
1·036	6	1·259	38	1·587	70
1·048	8	1·2755	40	1·614	72
1·059	10	1·293	42	1·641	74
1·072	12	1·310	44	1·669	76
1·084	14	1·329	46	1·698	78
1·097	16	1·347	48	1·727	80
1·110	18	1·366	50	1·759	82
1·1236	20	1·386	52	1·791	84
1·137	22	1·406	54	1·824	86
1·151	24	1·426	56	1·859	88
1·165	26	1·447	58	1·893	90
1·180	28	1·468	60	1·932	92
1·195	30	1·491	62	1·969	94
1·210	32	1·514	64	1·988	96

Die wässrige Zinnchloridlösung zersetzt sich beim Eindampfen, indem Chlorwasserstoff entweicht und Zinnoxyd zurückbleibt. Zinn löst sich darin unter Bildung von Zinnchlorür. Auch metallisches Kupfer bewirkt bei Siedehitze diese Reduction. Zinnhydroxydul löst sich leicht in Zinnchloridlösung; es bildet sich Zinnchlorür und Zinnoxyd, welches in überschüssigem Chlorid gelöst bleibt.

$SnCl_4$ (gelöst) $+ 2SnO$ (hydr.) $= 2SnCl_2$ (gel.) $+ SnO_2$ (hydr.) $+ 1{\cdot}2$ Cal.

Man erhält eine dicke Flüssigkeit, welche bei 0° sehr zerfliessliche Nadeln des Hydrates $SnCl_2 + 4H_2O$ ausscheidet. Setzt man dei Flüssigkeit Zinnhydroxydul im Ueberschuss zu, so kommt ein Moment, wo sich eine feste Masse bildet. Das Filtrat enthält dann kein Zinnchlorid mehr, sondern es krystallisirt aus demselben das Chlorür $SnCl_2 + 2H_2O$; auf dem Filter bleibt ein Gemenge von Zinnoxyd und dem im Ueberschuss angewandten Zinnoxydul.

Gelatinöse Metazinnsäure löst sich in einer sauren und warmen Zinnchloridlösung. Es entsteht eine braune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten kleine schimmernde Krystalle ausscheiden, die nach TSCHERMAK (143) die Zusammensetzung $Sn_8O_8Cl_{14}\cdot 5H_2O$ haben (vielleicht $4(SnO_2\cdot SnCl_4) + 5H_2O$). Die Krystalle sind löslich in Wasser und Alkohol; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Zinnsäure.

Die wässrige Lösung von Zinnchlorid ist technisch wichtig, insofern sie besondeis als Beizmittel in der Färberei gebraucht wird. Das Zinnchloridhydrat führt technisch die Bezeichnungen Physik, Composition, Rosirsalz. Die Lösungen werden meistens durch Einwirkung von Salpetersalzsäure auf Zinn hergestellt. Wenn hierbei nicht genug Salpetersäure zugegen ist oder nicht genügend erwärmt ist, so ist in der Lösung auch Zinnchlorür vorhanden. Für manche Beizzwecke will man aber gerade eine solche Zinncomposition haben.

Stannioxychloride. Diese Verbindungen lassen sich aus den verschiedenen Zinnsäuren durch Eintreten von Chlor an Stelle von Hydroxylgruppen ableiten.

Zinnsäuremonochlorid, $SnO(OH)Cl$, wurde von MALLET (118) als gallertartige Masse in einer ziemlich concentrirten Zinnchlorürlösung, welche in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, beobachtet. Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen; derselbe giebt mit Ammoniak das Salz $SnO(ONH_4)Cl$.

Zinnsäuredichlorid, Stannioxydichlorid, $SnOCl_2$, bildet sich beim Abdampfen einer wässrigen Lösung von Zinntetrachlorid unter Entweichen von Salzsäure als Krystallkruste [CASSELMANN (99)]. Eine syrupdicke Masse vom spec. Gew. 1·8, wahrscheinlich von derselben Zusammensetzung, erhielt SCHEURER-KESTNER (119) durch Auflösen von 1 Mol. Zinnsäurehydrat in 1 Mol. Zinnchlorid, ferner durch Oxydation einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür mit Salpetersäure, sowie mit Chromsäure. Wasserfreies Zinnchlorür vereinigt sich bei 500° mit Sauerstoff zu Stannioxydichlorid: $SnCl_2 + O = SnOCl_2 + 50{\cdot}4$ Cal.; ebenso Zinnoxydul mit Chlor: $SnO + Cl_2 = SnOCl_2 + 62{\cdot}2$ Cal. [BERTHELOT (170a)].

Tetrazinnsäurechlorid, $3SnO_2\cdot SnCl_4 + 5H_2O$ oder $Sn_4O_4\cdot O_2\cdot Cl_4 + 5H_2O$, wurde von WEBER (152) durch Verdunsten der Lösung von Metazinnsäure in Salzsäure in Form einer amorphen Masse erhalten. Dieselbe ist löslich in wenig Wasser; die Lösung wird durch viel Wasser zersetzt.

Meta-(Penta)-zinnsäurechlorid, $4SnO_2\cdot SnCl_4 + 7H_2O$ oder $Sn_5O_5\cdot O_3\cdot Cl_4 + 7H_2O$, wird durch überschüssige Salzsäure aus der salzsauren Lösung von Metazinnsäure gefällt und bildet nach dem Trocknen eine gelbliche amorphe Masse (WEBER).

Hexazinnsäurechlorid, $5SnO_2 \cdot SnCl_4$ oder $Sn_6O_6 \cdot O_4 \cdot Cl_4$, wurde von WEBER durch Auflösen von Zinnsäurehydrat in Zinnchlorid in geeigneten Mengenverhältnissen erhalten.

Zinnchlorid-Zinnsulfid. Schwefelwasserstoff wird von Zinnchlorid absorbirt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nach DUMAS $SnS_2 \cdot 2SnCl_4$ ist. In der Wärme zersetzt sich dieselbe, indem Zinnchloriddämpfe entweichen und Zinnsulfid zurückbleibt. Wenn die Verbindung tropfenweise in Wasser gegossen wird, so fällt Zinnsulfid aus, und Zinnchlorid geht in Lösung.

Zinnchlorid-Chlorschwefel, $SnCl_4 \cdot 2SCl_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Zinnsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Das Sulfid schmilzt zu einem braunen Liquidum, welches bei gelinder Wärme im Chlorstrom abdestillirt wird. Das überdestillirte gelbe Oel krystallisirt beim Erkalten [H. ROSE (144) CASSELMANN (145)]. Der Körper bildet sich ferner durch direktes Mischen von Zinnchlorid und Schwefelchlorür, S_2Cl_2, wobei sich Schwefel abscheidet.

Das Zinnsulfochlorid bildet schöne, glänzende, goldgelbe Krystalle, welche in der Wärme schmelzen und bei 30° sublimiren. Bei 40° werden sie unter Chlorentwicklung zersetzt, indem Zinnchlorid und Chlorschwefel abdestilliren, und ein Gemenge von Zinnchlorid und Schwefelchlorür, welches erst bei 110 bis 120° siedet, zurückbleibt (H. ROSE). An der Luft giebt der Körper weisse Dämpfe aus, zieht Feuchtigkeit an und zerfliesst. Mit Wasser giebt er eine durch ausgeschiedenen Schwefel getrübte Lösung, welche beim Kochen Zinnoxyd absetzt und dann Salzsäure, Zinnchlorid, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure enthält (ROSE). Wenn die Zersetzung langsam unterhalb 0° erfolgt, so erhält man nur Zinnchlorid, Salzsäure und schweflige Säure. Verdünnte Salpetersäure löst die Krystalle unter Entwicklung rother Dämpfe; der Schwefel geht in Schwefelsäure über, und es entsteht Zinndioxyd. Rauchende Salpetersäure giebt eine dicke, weisse Masse, welche in Wasser löslich ist.

Zinnchlorid-Schwefelsäure. Schwefelsäureanhydrid absorbirt Zinnchloriddampf und bildet damit eine farblose Flüssigkeit. Bei der Destillation erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Masse krystallisirt, während in der Retorte eine Verbindung von Schwefelsäure und Zinnsäure bleibt.

Zinnchlorid-Cyanwasserstoff entsteht durch Einleiten von Cyanwasserstoff in Zinnchlorid als weisse, krystallinische, sehr flüchtige Masse, die an der Luft raucht und sich mit Ammoniak zu einem festen Körper vereinigt [KLEIN (148)].

Zinnchlorid-Phosphorchlorid, $SnCl_4 \cdot PCl_5$, sublimirt, wenn ein Gemisch der Bestandtheile in einer Retorte langsam erwärmt wird. Ferner entsteht die Verbindung, wenn man Zinnsulfochlorid und Phosphortrichlorid im Chlorwasserstoffstrom gelinde erhitzt:

$$(SnCl_4 \cdot 2SCl_2) + PCl_3 = SnCl_4 \cdot PCl_5 + S_2Cl_2.$$

Es destillirt eine gelbe, teigige Masse ab, ein Gemisch von Schwefelchlorür, Phosphortrichlorid und der Verbindung, welche Körper man durch Destillation von einander trennen kann; Schwefelchlorür geht bei etwa 139° über, Phosphorchlorür bei 160°, die Zinnverbindung bei etwa 220°.

Wenn man Zinn mit überschüssigem Phosphorpentachlorid erwärmt, so bildet sich in ruhiger Reaction Phosphortrichlorid und ein weisses Sublimat der obigen Verbindung:

$$3PCl_5 + Sn = SnCl_4 \cdot PCl_5 + 2PCl_3.$$

Bei Ueberschuss von Zinn entsteht nur Phosphortrichlorid und Zinnchlorid (BAUDRIMONT).

Das Zinnphosphorchlorid ist ein weisser, fester Körper von eigenthümlichem Geruch, der bei etwa 200° sublimirt. Die Krystalle gehen selbst im geschlossenen Gefässe alsbald in ein amorphes Pulver über. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, zunächst unter Bildung farbloser, monokliner Krystalle, welche rasch zerfliessen (CASSELMANN). Wasser zersetzt die Verbindung unter Wärmeentwicklung; die Lösung enthält Zinnchlorid, Salzsäure und Phosphorsäure. Aus der verdünnten Lösung scheidet sich gelatinöses Stanniphosphat, $2SnO_2 \cdot P_2O_5$, ab.

Zinnchlorid-Stickstoffoxyd. Zinnchlorid absorbirt Stickoxydgas und giebt damit eine feste, gelbe Verbindung, $SnCl_4 \cdot 2NO$. Mit Wasser zerfällt dieselbe wieder in Zinnchlorid und Stickoxyd [KUHLMANN (149)].

Zinnchlorid-Stickstofftrioxyd, $SnCl_4 \cdot N_2O_3$, entsteht nach WEBER (150) und HAMPE durch Einwirkung von Untersalpetersäuredampf auf Zinnchlorid als citronengelbe, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen in Zinnoxyd und Zinnchlorid-Nitrosylchlorid zerfällt.

Zinnchlorid-Nitrosylchlorid, $SnCl_4 \cdot 2NOCl$, entsteht nach HAMPE (151) durch Einwirkung der über Chlorcalcium getrockneten Dämpfe von Königswasser auf Zinnchlorid. Die hellgelben, glänzenden Octaëder lassen sich sublimiren, rauchen an der Luft und werden durch Wasser unter Entwicklung von Stickoxyd zersetzt. Nach WEBER (152) ist die Zusammensetzung derselben $3SnCl_2 \cdot 8NOCl$. Die gleiche oder eine ähnliche Verbindung hat HAUYN (151) erhalten.

Zinnchlorid-Ammoniak, $SnCl_4 \cdot 4NH_3$. Beim Sättigen von Zinnchlorid mit Ammoniakgas entsteht unter Wärmeentwicklung ein weisses Pulver, das man durch Sublimation rein darstellen kann. Es löst sich in Wasser; nach einigen Tagen oder sogleich beim Erhitzen scheidet sich aus der Lösung eine Gallerte aus. Wenn die wässrige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft wird, so fällt die Verbindung krystallinisch aus und kann unverändert sublimirt werden [GROUVELLE (153), PERSOZ]. H. ROSE (154) fand die Zusammensetzung $SnCl_4 \cdot 2NH_3$, was einem Stanniammoniumchlorid $Sn(NH_3Cl)_2Cl_2$ entsprechen würde. Die Verbindung wird von Phosphorwasserstoff in der Kälte nicht verändert; bei gelindem Erwärmen wird sie äusserlich roth, giebt Ammoniak aus und verwandelt sich theilweise in eine Verbindung von Zinnchlorid und Phosphorwasserstoff (ROSE).

Zinnchlorid-Phosphorwasserstoff, $3SnCl_4 \cdot 2PH_3$, bildet sich beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Zinnchlorid. Es ist ein rothgelbes Pulver, welches an der Luft raucht und durch Wasser zersetzt wird in Phosphorwasserstoff und einen gelben Niederschlag, der nach Rose (154) ein Zinnphosphid ist, während die Lösung Zinnchlorid enthält. Wässriges Ammoniak entwickelt daraus selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Erwärmt man es im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad, so entsteht nach MAHN (155) Chlorwasserstoff und Chlorphosphorzinn, $Sn_3P_2Cl_9$.

Zinnchlorid bildet mit den Chloriden der Alkali- und Erdalkalimetalle Doppelsalze, welche meist gut krystallisiren. Man bereitet sie durch Verdunsten der gemischten Auflösungen der Chloride. Ihre allgemeine Formel ist $SnCl_4 \cdot 2RCl$ oder R_2SnCl_6, d. h. sie leiten sich von einer Säure H_2SnCl_6 ab und werden deshalb als Chlorostannate bezeichnet.

Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, Chlorzinnsäure, $SnCl_4 \cdot 2HCl + 6H_2O$ oder $H_2SnCl_6 + 6H_2O$. Die Säure ensteht, wenn man das Hydrat $SnCl_4 + 5H_2O$ mit Chlorwasserstoft behandelt. Es entsteht eine Flüssigkeit, welche, nach der Sättigung bei 28° auf 0° abgekühlt, dünne Krystallblätter vom Schmp. 28° ausscheidet [R. ENGEL (156)]. Nach SEUBERT (157) entsteht die Verbindung aus Zinnchlorid durch Hinzufügen der berechneten Menge Wasser in Form von 33 proc. Salzsäure und Einleiten von 8 Mol. Chlorwasserstoffgas.

Natriumchlorstannat, $Na_2SnCl_6 + 5H_2O$. Man erhitzt in einer Porcellanschale 3½ Thle. einer Zinnchloridlösung von 70° B. zum Sieden und setzt 2 Thle. Kochsalz zu. Beim Erkalten der Lösung erhält man das Salz in kleinen, sehr zerfliesslichen Prismen [RÖSLER (158)]. Das Salz wird im Grossen dargestellt und unter dem Namen krystallisirtes Chlorzinn als Beizmittel in der Färberei gebraucht.

Kaliumchlorostannat, K_2SnCl_6, wird wie das Natriumsalz dargestellt; es krystallisirt in schönen, wasserfreien, regelmässigen Octaëdern. Specifische Wärme 0·133 pro Grm.

Ammoniumchlorostannat, $(NH_4)_2SnCl_6$ oder $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$. Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Ammonium-Platinchlorid, mit welchem es isomer ist. Es fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Zinnchlorid und Salmiak als weisses Pulver nieder. Im Grossen wird es dargestellt, indem man 2 Thle. Zinnsalz in Wasser löst, die Lösung zur Bildung von Zinnchlorid mit Chlor sättigt und sie dann in eine heisse Lösung von 1 Thl. Salmiak in 2 Thln. Wasser giesst. Das weisse Krystallmehl wird von der Mutterlauge getrennt und bei gelinder Wärme getrocknet. Es krystallisirt in regulären Octaëdern, ist unveränderlich an der Luft, löst sich bei 18° in 3 Thln. Wasser. Die concentrirte Lösung verändert sich nicht beim Kochen; aus der verdünnten scheidet sich in der Wärme Zinnhydroxyd aus [BOULLAY (159)]. Diese Ausscheidung ist sehr vollständig und bedingt zum Theil die wichtige Anwendung, welche dies Salz als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, besonders der Kattundruckerei, findet. Es führt den Namen Pinksalz (vom Engl. *pink*, hellroth) und wird als völlig neutraler Körper stets dann benutzt, wenn es nicht thunlich erscheint, die freie Säure enthaltenden Lösungen von Zinnsalz und Zinncomposition zu verwenden.

Cäsiumchlorostannat, Cs_2SnCl_6, fällt als schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Zinnchlorid zu einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzten Lösung von Cäsiumchlorid setzt. Auf diese Weise kann man das Cäsium, wenn auch nicht ganz quantitativ, von den andern Alkalimetallen trennen.

Calciumchlorostannat, $CaSnCl_6 + 5H_2O$, bildet sehr zerfliessliche, fast würfelförmige Rhomboëder.

Strontiumchlorostannat, $SrSnCl_6 + 5H_2O$, lange Prismen.

Bariumchlorostannat, $BaSnCl_9 + 5H_2O$, kleine Prismen.

Magnesiumchlorostannat, $MgSnCl_6 + 5H_2O$, sehr zerfliessliche Rhomboëder.

Auch die Chlorostannate von Nickel, Kobalt und Mangan haben analoge Zusammensetzung und krystallisiren in Rhomboëdern von 127 bis 128°.

Zinnchlorid-Platinchlorid, $SnCl_4 \cdot PtCl_4 + 12H_2O$, bildet hellgelbe, glänzende Prismen.

Zinnbromür, Stannobromid, $SnBr_2$. Man erhält dasselbe, wenn man ein Gemenge von Zinnfeile und Quecksilberbromür der Destillation unterwirft (Löwig), oder durch Erhitzen von Zinn in Bromwasserstoffgas (Balard). Es bildet eine krystallinische Masse, die sich bei 613 bis 634° verflüchtigt. Sauerstoff macht daraus Brom frei und verwandelt es in Zinndioxyd. Die Bildungswärme des Oxyds ist in der That etwas grösser als die des Chlorids:

$$Sn + Br_2 \text{ (flüssig)} = SnBr_2 \text{ (fest)} + 63 \text{ Cal.}$$
$$Sn + Br_2 \text{ (gasf.)} = SnBr_2 \text{ (fest)} + 71 \text{ Cal.}$$
$$SnBr_2 + O_2 = SnO_2 + Br_2 + 72 \text{ Cal.}$$

Bei Dunkelrothgluth entzündet es sich im Sauerstoffgas. Durch Wasser wird es theilweise unter Abscheidung eines Oxybromids zersetzt [Raymann und Preis (160)].

Zinnbromürhydrat. Zinn löst sich, unter Freiwerden von Wasserstoff, langsam in kalter, schneller in heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure. Die Verbindung bildet sich ferner durch Auflösen von Zinnhydroxydul in verdünnter Bromwasserstoffsäure oder durch Reduction einer Stannibromidlösung. Die wässrige Lösung erstarrt beim Eindampfen gallertartig und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Aus einer concentrirten Lösung von Zinn in überschüssiger Bromwasserstoffsäure scheiden sich beim Eindampfen zunächst farblose Nadeln aus, dann erst die gelatinöse Masse. Die Zusammensetzung der Nadeln entspricht der Formel $SnBr_2 + H_2O$.

Aus einer gemischten Lösung von Zinnbromür und Salmiak lassen sich grosse Prismen des Doppelsalzes $SnBr_2 \cdot 2(NH_4 \cdot Cl) + H_2O$ erhalten, die in Wasser löslich sind (Raymann und Preis).

Stannibromid, Zinnbromid, Zinntetrabromid, $SnBr_4$. Brom verwandelt metallisches Zinn unter Feuererscheinung in Zinnbromid (Balard). Es bildet sich auch durch Behandlung von Zinn mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff [Personne (161)]. Diese Reaction gestattet, Spuren von Jod in Brom zn entdecken, da letzteres zuerst in Verbindung geht und das zurückbleibende Jod dann durch Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs kenntlich ist.

Das Stannibromid ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher bei 29° schmilzt und sich leicht verflüchtigt. Sein Vol.-Gew. ist 3·322 bei 39° (Bödeker), 3·349 bei 35° (Raymann und Preis). Die latente Schmelzwärme pro Gramm ist — 0·007169. Der Siedepunkt liegt bei 301° (Carnelly), 203·3° corr. (Raymann und Preis). Seine Bildung ist exothermisch:

$$Sn + 4\,Br \text{ (gasf.)} = SnBr_4 \text{ (fest)} + 115 \cdot 4 \text{ Cal.}$$
$$Sn + 4\,Br \text{ (gasf.)} = SnBr_4 \text{ (flüss.)} + 116 \cdot 4 \text{ Cal.}$$

Es löst sich in Wasser unter beträchtlicher Temperaturerhöhung: $Sn + 4\,Br$ (gasf.) $= SnBr_4$ (gelöst) $+ 134$ Cal. Die Lösungswärme ist also + 18·6 Cal. An feuchter Luft giebt es nur Spuren von Dämpfen aus.

Das Zinnbromid schmilzt in warmer concentrirter Schwefelsäure, ohne sich wesentlich zu verändern; von Salpetersäure wird es unter lebhafter Bromentwicklung angegriffen. Auch Sauerstoff zersetzt es und setzt Brom daraus in Freiheit: $SnBr_4 + O_2 = SnO_2 + 2Br_2 + 18$ Cal. Es findet indess keine Lichtentwicklung dabei statt.

Es bildet mit Wasser und beim Liegen an feuchter Luft das Hydrat $SnBr_4 + 4H_2O$, als farblose, an der Luft schwach rauchende Krystalle [Raymann und Preis (160)].

Zinnbromidbromwasserstoffsäure, $H_2SnBr_6 + 8H_2O$, bildet sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Zinnbromid (REYMANN und PREIS). Man versetzt 100 Thle. geschmolzenes Zinnbromid mit 94·1 Thln. einer 90proc. Bromwasserstoffsäure, wobei die Lösung unter Erwärmung erfolgt. Nach langer Zeit scheiden sich Krystalle der Verbindung aus [SEUBERT (139)]. Die farblosen bis gelben Prismen und Nadeln zerfliessen an der Luft. Man kennt Salze dieser Säure.

Natriumbromostannat, $Na_2SnBr_6 + 6H_2O$, farblose, prismatische Krystalle, bildet sich durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit Natriumcarbonat und Verdunsten der Lösung. Nach SEUBERT sind es gelbe, wasserlösliche Nadeln, die an trockner Luft verwittern und bei 90° sich in Wasser, Zinnbromid und zurückbleibendes Bromnatrium zersetzen.

Kaliumbromostannat, K_2SnBr_6, entsteht bei Behandlung von Bromkalium mit Zinnbromid und bildet wasserlösliche, reguläre Krystalle vom Vol.-Gew. 3·783.

Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumbromostannat werden aus den concentrirten Chloridlösungen auf Zusatz von Zinnbromidbromwasserstoffsäure als farblose, krystallinische Niederschläge abgeschieden.

Calciumbromostannat, $CaSnBr_6 + 6H_2O$, farblose, zerfliessliche Nadeln.

Strontiumbromostannat, $SrSnBr_6 + 6H_2O$, gelbliche, hygroskopische Krystallmasse.

Magnesiumbromostannat, $MgSnBr_6 + 10H_2O$, farblose bis schwach gelbliche, dicke, zerfliessliche Krystalle.

Manganobromostannat, $MnSnBr_6 + 6H_2O$, gelbliche, grosse, zerfliessliche Krystalle.

Ferrobromostannat, $FeSnBr_6 + 6H_2O$, körnige, zerfliessliche, grünlich gefärbte Krystalle.

Nickelbromostannat, $NiSnBr_6 + 8H_2O$, apfelgrüne, zerfliessliche Krystalle.

Cobaltobromostannat, $CoSnBr_6 + 10H_2O$, gelblich rothe, tafelförmige Krystalle (RAYMANN und PREIS).

Zinnoxybromid, $Sn_3Br_6O + 12H_2O$, bildet sich aus Bariumbromstannatlösung, wenn man in dieselbe metallisches Zinn legt, in farblosen kleinen Prismen. Die Mutterlauge liefert das Oxybromid $Sn_3Br_8O_2 + 10H_2O$ in farblosen, feinen Nädelchen (RAYMANN und PREIS).

Zinnchlorobromid bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Zinnchlorür neben anderen Produkten oder durch Behandlung von Zinn mit einer Lösung von Chlor in Brom [LADENBURG (162)]. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit beginnt bei 130° zu sieden. Die Fraction von 170 bis 190° ist flüssig und stellt die Verbindung dar. Der Körper ist eine ölartige Flüssigkeit von nicht constanter Zusammensetzung (ungefähr $SnClBr_3$) und wird durch Wasser zersetzt. Die Fraction von 160 bis 170° entspricht ungefähr der Zusammensetzung $SnCl_2Br_2$ (LADENBURG).

Stannojodid, Zinnjodür, SnJ_2, bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente, indem man Jod mit einem Ueberschuss von Zinn in siedendem Wasser zusammenbringt. Man kann ferner gepulvertes Zinn mit concentrirter Jodwasserstoffsäure behandeln [PERSONNE (161)] oder Zinn mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 150° erhitzen. Wenn man in Zinnchlorür

eine Lösung von Jodkalium giesst, so füllt sich die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken mit orangerothen Krystallagregaten und giebt beim Erkalten schöne rothe Nadeln des Jodürs, $SnJ_2 + 2H_2O$ [BOULLAY (162)]. Man erhält es ferner durch Umsetzung von Zinnchlorür mit Jodwasserstoffsäure (PERSONNE). Auch durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür mit Jod scheidet sich Jodür ab, während in der Lösung Zinnchlorid, -chlorür und -jodid enthalten sind [HENRY (164)].

Das Zinnjodürhydrat $SnJ_2 + 2H_2O$ bildet rothgelbe Nadeln, die, über Schwefelsäure getrocknet, hartnäckig Wasser zurückhalten. Sie destilliren bei der Temperatur des schmelzenden Glases und liefern eine lebhaft rothe, krystallinische Masse. Es löst sich in wässrigen Alkalichloriden und -jodiden, indem es mit diesen Doppelsalze bildet. Es ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform. Beim Erhitzen an der Luft giebt es sich verflüchtigendes Zinnjodid ab, während Zinnoxyd zurückbleibt. Wasser zersetzt das Zinnjodür in Jodwasserstoff und Zinnoxydul, das sich in weissen Flocken ausscheidet. Mit wenig Wasser ist die Reaction unvollständig, und es bilden sich zunächst orangeglänzende Nadeln oder hellgelbe Verbindungen, die durch mehr Wasser zersetzt werden. Nach PERSONNE entstehen bei dieser Reaction vier pulverförmige orange und hellgelbe Oxyjodüre, nämlich

$$3SnJ_2 \cdot SnO; \quad 3SnJ_2 \cdot 2SnO; \quad SnJ_2 \cdot SnO; \quad SnJ_2 \cdot 2SnO.$$

Zinnchlorojodür, $SnClJ$, scheidet sich aus der Mischung von wässrigem Zinnchlorür und Jod ab, nachdem Zinnjodür und -jodid auskrystallisirt sind. Die hellgelben Krystalle zerfallen mit Wasser in unlösliches Zinnjodür und gelöstes Zinnchlorür [HENRY (164)]. Durch Behandlung von wasserfreiem Zinnchlorür mit Chlorjod hat KANE die Verbindung $SnCl_4 \cdot SnJ_2$ in glänzenden orangen Prismen erhalten.

Zinnjodürammoniak, weisses Pulver, welches durch direkte Vereinigung von Zinnjodür mit Ammoniakgas entsteht.

Kalium-Zinnjodür, $2SnJ_2 \cdot 2KJ + 3H_2O$, entsteht, wenn man eine concentrirte Jodkaliumlösung mit Zinnchlorür vermischt. Es bilden sich sogleich schwefelgelbe, glänzende Nadeln der Verbindung, welche lufttrocken 9 Mol. Wasser enthalten, von denen sie 6 durch Trocknen bei 110° oder im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Das Salz ist in Alkohol löslich. Bei 140 bis 150° zersetzt es sich, indem Jodwasserstoff entweicht.

Natrium-Zinnjodür, $2SnJ_2 \cdot 2NaJ + 3H_2O$. Dies sehr lösliche Salz erhält man, indem man krystallisirtes Jodnatrium in concentrirtem wässrigen Zinnchlorür löst. Es scheidet sich nach einigen Stunden zunächst überschüssiges Zinnjodür aus, alsdann fallen schöne, leicht gelbliche Krystalle des Doppelsalzes.

Ammonium-Zinnjodür, $2SnJ_2 \cdot 2NH_4J + 3H_2O$, entsteht durch Mischen der concentrirten Lösungen von Zinnchlorür und Jodammonium, gleicht dem Kaliumdoppelsalz und wird wie dieses unter Abscheidung von rothem Zinnjodür zersetzt.

Strontium-Zinnjodür, $2SnJ_2 \cdot SrJ_2$, sehr lösliches Salz, durch Lösen von Zinnchlorür in gesättigter Jodstrontiumlösung erhalten. Ihm ganz analog ist das Barium-Zinnjodür [PERSONNE (161)].

Stannijodid, Zinntetrajodid, SnJ_4. Es entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente. Man bringt die berechneten Mengen Jod und Zinn in eine Röhre, welche zugeschmolzen wird. Die heftige Reaction beginnt bei 50°. Unter Lichtentwicklung schmilzt der Inhalt zu einer rothen Masse, welche leicht

schmelzbar und flüchtig ist. Man kann die Reaction mässigen, indem man Zinn auf eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff einwirken lässt. Auch bei Ueberschuss von Zinn entsteht nur Zinnjodid, welches sich in Schwefelkohlenstoff löst [PERSONNE, SCHNEIDER (165)]. Es bildet sich ferner beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Zinnchlorid und Jodkalium, sowie durch Auflösen von Zinnsäurehydrat in Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen von Zinnjodür sublimirt Zinnjodid, während Zinndioxyd zurückbleibt (HENRY).

Das Zinnjodid ist ein orangerother Körper, welcher durch Schmelzen und Erstarrenlassen in deutlichen Octaëdern erhalten werden kann. Etwas verschiedene Formen zeigt der Körper, wenn er aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Jodwasserstoffsäure krystallisirt. Das Jodid hat das Vol.-Gew. 4·696 bei 11° (BÖDEKER), schmilzt bei 146°, wobei es gelbe Dämpfe entwickelt. Sein Siedepunkt liegt bei 245° (PERSONNE), es sublimirt aber schon bei 180° (HENRY). Ausser in Schwefelkohlenstoff löst es sich in Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol. Von Wasser wird es zersetzt in Zinnoxyd und Jodwasserstoff.

Man kennt vom Zinnjodid keine den Chlorostannaten entsprechenden Verbindungen.

Zinnjodidammoniak. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelkohlenstoff- oder Aetherlösung des Zinnjodids entstehen nach PERSONNE die drei Verbindungen $SnJ_4 \cdot 4NH_3$, $SnJ_4 \cdot 6NH_3$, $SnJ_4 \cdot 3NH_3$, von welchen die beiden ersteren weiss sind, die letzte gelb ist. Sie sind flüchtig und werden von Wasser in Ammoniak, Jodammonium und Zinnoxyd zersetzt. RAMMELSBERG (166) hat die Verbindung $SnJ_4 \cdot 8NH_3$ erhalten.

Zinnjodosulfid, SnS_2J_4, bildet sich, wenn man 1 Mol. Zinnsulfid mit 2 Mol. Jod in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt. Die Masse schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und entwickelt dann Dämpfe, welche ein gelbrothes Sublimat geben. Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Beim Verdampfen der Lösungen bilden sich schöne dunkelrothe Krystalle, welche von Wasser unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Abscheidung von Schwefel- und Zinnoxyd zersetzt werden. Musivgold wird von einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen, wohl aber gefälltes und getrocknetes Zinnsulfid unter Bildung obiger Verbindung [SCHNEIDER (167)].

Durch Erhitzen von Jod mit Zinnselenid entsteht keine der obigen analoge Verbindung, sondern es bildet sich Zinnjodid unter Abscheidung von Selen.

Stannofluorid, Zinnfluorür, $SnFl_2$, entsteht durch Sättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Zinnoxydul oder durch Lösen von Zinn in heisser Flusssäure. Es krystallisirt in weissen, monoklinen Prismen, die an der Luft unveränderlich und in Wasser löslich sind.

Fluorwasserstoff-Zinnfluorür, $SnFl_2 \cdot 2HFl$, entsteht nach FREMY (168), wenn man einen Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure zur Auflösung von Zinnhydroxydul verwendet.

Zinnfluorürdoppelsalze erhält man durch Eintragen von Zinnhydroxydul in saure Lösungen der Alkalifluoride. R. WAGNER (169) hat die schön krystallisirenden Salze $3SnFl_2 \cdot 2KFl + H_2O$, $3SnFl_2 \cdot 2NaFl$ und $SnFl_2 \cdot 2NH_4Fl + 2H_2O$ dargestellt.

Stannifluorid, Zinntetrafluorid, Sn_2Fl_4. Zinnoxyd löst sich in Fluorwasserstoffsäure; die Lösung gerinnt gelatinös in der Hitze. In krystallisirtem Zustande ist das Fluorid nicht bekannt. Mittelst der Lösung lassen sich gut

krystallisirende Doppelverbindungen mit Metallfluoriden herstellen. Diese von MARIGNAC (170) studirten Salze sind analog den Chlorostannaten und isomorph mit den entsprechenden Fluosilicaten.

Ammoniumfluostannat, $(NH_4)_2SnFl_6$. Man fällt die Lösung von Blei- oder Silberfluostannat mit Ammoniumsulfat, bezw. -chlorid und dampft das Filtrat ein. Das Salz krystallisirt in wenig deutlichen Rhomboëdern. Es wird bei 100° noch nicht zersetzt.

Ammoniumfluorid-Fluostannat, $(NH_4)_2SnFl_6 \cdot 2NH_4Fl$ oder $SnFl_4 \cdot 4NH_4Fl$, entsteht auf Zusatz von Ammoniak und Flusssäure zu einer Lösung des vorigen Salzes. Es bildet schöne, rhombische Prismen vom Vol.-Gew. 2·887 und giebt schon unterhalb 100° Ammoniumfluoriddämpfe ab.

Kaliumfluostannat, $K_2SnFl_6 + H_2O$. Die warm gesättigte Lösung bildet entweder beim Erkalten eine gelatinöse Masse, die aus äusserst dünnen Blättchen besteht, oder man erhält harte, sehr glänzende rhombische Octaëder. Beide Formen sind in sehr verschiedenem Grade löslich. Die Blättchen lösen sich in 23 Thln. siedenden Wassers und 15 bis 16 Thln. Wasser von 18°; die Octaëder lösen sich dagegen in 3 Thln. Wasser von 100° und 27 Thln. von 18°. Die Octaëder sind vollkommen beständig; sie entstehen immer, wenn das Salz im Wasser zum Sieden erhitzt, zur Trockne verdampft oder selbst schwach geglüht worden ist. Wenn man aber der Lösung einen Tropfen Kalilauge zusetzt, wodurch ein wieder verschwindender geringer Niederschlag entsteht, so erhält man beim Eindampfen nur das in Lamellen krystallisirende Salz. Dies ist weniger beständig. Man kann es aus heissem Wasser in derselben Form umkrystallisiren, meistens aber genügt es, dasselbe mit etwas warmem, zur Lösung nicht genügendem Wasser zu digeriren, um es in die octaëdrische Form zu verwandeln. Die gleiche Umwandlung wird durch Zusatz eines Tropfens Flusssäure zu der Lösung hervorgerufen.

Man bereitet das Salz durch Neutralisation einer Lösung von Kaliumstannat mit Flusssäure. Es krytallisirt immer mit 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° verliert. Es schmilzt in lebhafter Rothgluth unter Entwickelung von Fluorwasserstoff.

Kaliumfluorid-Fluostannat, $K_2SnFl_6 \cdot KFl \cdot 3HFl$, entsteht wie das vorhergehende Salz unter Anwendung eines Ueberschusses von Fluorwasserstoffsäure. Es bildet Prismen, die bei 250 bis 300° Fluorwasserstoff ausgeben.

Natriumfluostannat, Na_2SnFl_6, krystallisirt aus der neutralen oder sauren Lösung, die man durch Zusatz von Flusssäure zu Natriumstannat erhält, in undeutlichen Krystallaggregaten. Es löst sich in 18 bis 19 Thln. Wasser von 20°.

Lithiumfluostannat, $Li_2SnFl_6 + 2H_2O$, krystallinische Krusten.

Bariumfluostannat, $BaSnFl_6$. Durch Sättigen von Bariumstannatlösung mit Flusssäure entsteht dies Salz nur in geringer Menge, hauptsächlich bildet sich unlösliches Fluorbarium. Man zersetzt besser die Lösung von Zinkfluostannat mit Chlorbarium. Bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt es in wasserhaltigen Blättchen, $BaSnFl_6 + 3H_2O$. Bei einer Temperatur gegen 100° scheidet es sich in wasserfreien mikroskopischen Krystallen aus. Das gewässerte Salz verliert sein Wasser bei 100° und ist dann nur in einer sehr grossen Menge heissen Wassers wieder in Lösung zu bringen.

Strontiumfluostannat, $SrSnFl_6 + 2H_2O$, bildet sehr kleine rhombische Prismen, die sich in 5½ Thln. Wasser von 18° lösen. Sie verlieren erst oberhalb 100° Krystallwasser und Fluorwasserstoff; schliesslich bleibt ein Gemenge von Zinnoxyd und Fluorstrontium.

Calciumfluostannat, $CaSnFl_6 + 2H_2O$, sehr kleine Krystalle, gleicht dem vorhergehenden Salz.

Magnesiumfluostannat, $MgSnFl_6 + 6H_2O$, hexagonale, luftbeständige Prismen.

Bleifluostannat, $PbSnFl_6 + 3H_2O$, krystallisirt in dünnen, schimmernden Schuppen. Beim Wiederauflösen derselben bleibt immer etwas Bleifluorid zurück. Flusssäure ruft in der Lösung einen Niederschlag von Bleifluorid hervor.

Manganofluostannat, $MnSnFl_6 + 6H_2O$, hellrosa hexagonale Prismen.

Zinkfluostannat, $ZnSnFl_6 + 6H_2O$, hexagonale Prismen, die in der Wärme Wasser und Fluorwasserstoff verlieren, wobei Zinkoxyd und Zinnoxyd zurückbleiben.

Cadmiumfluostannat, $CdSnFl_6 + 6H_2O$, gleicht dem vorigen Salz.

Nickelfluostannat, $NiSnFl_6 + 6H_2O$, hexagonale Prismen.

Kupferfluostannat, $CuSnFl_6 + 4H_2O$, blaue, glänzende Prismen, die sich bei 100° noch nicht zersetzen, in höherer Temperatur Wasser und Fluorwasserstoff verlieren.

Silberfluostannat, $Ag_2SnFl_6 + 4H_2O$, bildet sehr zerfliessliche Prismen, die unterhalb 100° schmelzen unter Abgabe von Wasser und Fluorwasserstoff.

Zinnsalze der Sauerstoffsäuren.

1. Stannosalze.

Stannonitrat. Concentrirte Salpetersäure führt das Zinn in Zinnoxyd über. In verdünnter Salpetersäure dagegen löst sich Zinn ohne Entwicklung von Wasserstoff oder Stickoxyd, und die Lösung enthält neben Stannonitrat eine gewisse Menge von Ammoniumnitrat. Verdünnte Salpetersäure löst ferner Zinnhydroxydul glatt auf. Die mit einem Ueberschuss von Stannohydroxyd hergestellte und filtrirte Lösung ist stark sauer, wird von Wasser nicht gefällt und giebt beim Erhitzen eine gelatinöse Ausscheidung von Zinnhydroxyd.

Die Lösung des Stannonitrats kann im Vacuum bis zu einer dicklichen, durchscheinenden Masse concentrirt werden. Dieselbe löst sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung zeigt die Eigenschaften der Stannosalze. Wenn man versucht, die Masse weiter einzutrocknen, so tritt plötzlich Zersetzung ein unter Entwicklung nitroser Dämpfe, und es bildet sich ein weisser voluminöser Körper, ein basisches Stannonitrat (Ditte).

Wenn man feuchtes Zinnhydroxydul allmählich zu Salpetersäure von 1·2 Vol.-Gew., die auf 0° abgekühlt wird, hinzusetzt, so bildet sich nach Weber (171) eine klare Lösung. Wenn man nach Lösung der molekularen Menge Zinnoxydul die Flüssigkeit auf — 20° abkühlt, so scheiden sich in reichlicher Menge durchsichtige Krystalle vom Aussehen des Kaliumchlorats aus. Nach Entnahme derselben aus der Mutterlauge schmelzen sie sofort zu einer Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $Sn(NO_3)_2 + 20H_2O$ zeigt.

Wenn man zu einer Lösung dieser Krystalle allmählich und unter Umrühren Natriumcarbonat zusetzt, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $2SnO \cdot N_2O_5$ besitzt. Dies basische Salz wird von Wasser theilweise zersetzt und verändert sich langsam an der Luft. Man kann es bis zu 100° erwärmen, aber dann zersetzt es sich unter heftiger Detonation. Ebenso detonirt es durch Schlag oder Reibung.

Derselbe Körper entsteht, wenn man Metallnitrate, deren Metall durch Zinn ersetzt wird, wie Kupfer- oder Silbernitrat, mit Zinn behandelt, oder wenn

Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1·2 auf überschüssiges Zinn oder zinnreiche Bleilegirungen einwirkt (WEBER).

Stannochlorat. Zinnhydroxydul löst sich in wässriger Chlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese entmischt sich alsbald unter heftiger Detonation und Erwärmung, wird gallertartig und enthält dann Chlorid, Oxyd und freie Chlorsäure [WÄCHTER (182)].

Stannobromat wird aus einer Zinnchlorürlösung mittelst Kaliumbromats als gelblichweisser Niederschlag gefällt [SIMON (173)].

Stannojodat entsteht durch Zersetzung von Zinnchlorür und Natriumjodat als weisser Niederschlag. Derselbe färbt sich aber bald dunkel in Folge Ausscheidung von Jod [RAMMELSBERG (174)].

Stannosulfit fällt auf Zusatz von Natriumsulfit zu Zinnchlorürlösung als weisses Pulver aus. Dasselbe wird durch Wasser, besonders in der Wärme, zersetzt, indem ein gelbes basisches Salz entsteht [BERTHIER (175)]. Wässrige schweflige Säure wird von Zinn zum Theil reducirt, es fällt schwarzes Zinnsulfür aus, und die Lösung enthält Stannosulfit und -thiosulfat.

Stannosulfat, $SnSO_4$. Metallisches Zinn wird von verdünnter Schwefelsäure auch in der Wärme nicht angegriffen. Wenn die Säure aber durch Wasserverdampfung concentrirter wird, so tritt Wasserstoffentwicklung auf. Die Einwirkung beginnt, wenn Schwefelsäurehydrat mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser ($H_2SO_4 + 6H_2O$) verdünnt ist. Das entstandene, wenig lösliche Stannosulfat scheidet sich in wasserfreien, glänzenden Nadeln aus.

Stannosulfat wird ferner durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Zinnhydroxydul und Eindampfen der filtrirten Lösung im Vacuum erhalten. Es entsteht nach BERZELIUS auch durch Oxydation von Zinnsulfür mit Quecksilberoxyd bei dunkler Rothgluth.

Das Stannosulfat krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, kleinen Nadeln, welche beim Erhitzen sich in schweflige Säure und Zinnoxyd zersetzen. Kaltes Wasser löst es unter theilweiser Zersetzung, bis nämlich so viel Schwefelsäure entstanden ist, dass die Dissociation des gelösten Salzes nicht weiter fortschreiten kann. Zugleich scheidet sich ein basisches Sulfat ab, in immer grösserer Menge, je höher die Temperatur ist.

Basisches Stannosulfat, $2(3SnO \cdot SO_3) + 3H_2O$, ist ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver. Man erhält es direkt durch Behandlung von überschüssigem, wasserfreiem Zinnoxydul mit verdünnter, heisser Schwefelsäure. Das schwarze Oxydul verwandelt sich in ein weisses, schweres Pulver, und die Flüssigkeit enthält eine von der Menge der angewendeten Schwefelsäure abhängige Menge Stannosulfat. Wasser wirkt auf das basische Sulfat nicht ein; es verändert in kochendem Wasser nur etwas seine Farbe in Roth, indem das Salz wasserfrei wird. Beim Erhitzen auf 200° wird es orangeroth. Es löst sicht leicht in verdünnten Säuren. Wenn man Schwefelsäure auf in heissem Wasser suspendirtes Zinnhydroxydul einwirken lässt, so bildet sich zunächst neutrales Sulfat, welches im Wasser dissociirt wird in freie Säure und basiches Sulfat. Da dieses von Wasser nicht verändert wird, so stockt die Reaction sofort, und man versteht, dass die Schwefelsäure nicht zu denjenigen Säuren gehört, welche die Umwandlung des Zinnhydroxyduls in wasserfreies, krystallisirtes Zinnoxydul zu bewirken vermögen (s. pag. 544, DITTE).

Doppelsulfate. Das Stannosulfat vereinigt sich mit den Alkalisulfaten zu Doppelsalzen. Durch Verdampfen der gemischten Lösungen von Stannosulfat

und Kaliumsulfat hat MARIGNAC die krystallisirten Salze $2SnSO_4 \cdot K_2SO_4$ und $SnSO_4 \cdot K_2SO_4$ erhalten.

Kaliumchlorosulfat, $SnCl_2 \cdot 4(SnSO_4 \cdot K_2SO_4)$, hat MARIGNAC durch Vermischen der warmen Lösungen von Zinnchlorür und Kaliumsulfat in Form kleiner, glänzender, hexagonaler Krystalle erhalten.

Stannophosphit, $SnPHO_3$, entsteht durch Zersetzung von Zinnchlorürlösung mit phosphorigsaurem Ammoniak als weisser Niederschlag. Es schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt dann und entwickelt Phosphorwasserstoff und Phosphordampf. Es wird durch Salpetersäure unter Bildung einer Gallerte oxydirt, löst sich leicht in Salzsäure zu einer Lösung, welche Metallsalze mit Leichtigkeit reducirt [H. ROSE (176)].

Stannophosphat. Durch Vermischen von Zinnchlorürlösung mit schwach essigsaurer Natriumphosphatlösung entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird, und der wie Ammonium-Magnesiumphosphat an den Glaswänden haftet. Der Niederschlag hat lufttrocken die Zusammensetzung $Sn_3(PO_4)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$. Ist aber das Natriumphosphat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht das Salz $3SnO \cdot P_2O_5 + 2Sn(OH)_2 \cdot P_2O_5 + 3H_2O$, welches in der Glühhitze sich in Phosphorsäure, Zinnoxyd und Zinn zersetzt [LENSSEN (177)].

Stannoarsenit wird durch doppelte Zersetzung als gelatinöser Niederschlag erhalten, der sich zu einem weissen, in Wasser unlöslichen Pulver zusammenballt; schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung.

Stannoarseniat. Wenn man Zinnchlorür mit einer essigsauren Lösung von Kaliumarseniat vermischt, so fällt ein voluminöser Niederschlag von $2SnO \cdot As_2O_5 + 2H_2O$ (Stannopyroarseniat, $Sn_2As_2O_7 + 2H_2O$) aus. Das Salz verwandelt sich beim Erwärmen unter Erglühen in Zinnoxyd und Arsenigsäureanhydrid.

Wenn die Zinnchlorürlösung im Ueberschuss ist, so fällt ein Chloroarseniat aus: $Sn_3(AsO_4)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entwicklung weisser Dämpfe und Bildung eines Arsenspiegels an den Gefässwänden (LENSSEN).

Stannoantimoniat. Durch Zusatz von Kaliumantimoniat zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Zinnchlorür erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag von $2SnO \cdot Sb_2O_3$, welcher durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird (LENSSEN). Durch 12- bis 24stündige Digestion von Antimonsäure, aus Antimonpentachlorid und Wasser erhalten, mit schwach saurer Zinnchlorürlösung entsteht bei 60 bis 80° ein ziegelrother Niederschlag, der, im Kohlensäurestrom entwässert, gelbbraun wird. Bei Luftzutritt tritt Oxydation ein. Der Körper ist schwer löslich in concentrirter Kalilauge und in Säuren, leicht angreifbar von concentrirter Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung ist nach SCHIFF $SnO \cdot Sb_2O_5 + 2H_2O$. Durch 8- bis 10-stündige Digestion von Antimonsäure mit Zinnchlorid bei 35 bis 40° hat SCHIFF (178) das Salz $2SnO \cdot 3Sb_2O_5 + 4H_2O$, durch 4-stündige Digestion das Salz $SnO \cdot 2Sb_2O_5$ erhalten.

Stannocarbonat, $2SnO \cdot CO_2$, ist von H. STE. CLAIRE-DEVILLE (178) dargestellt worden. Man füllt eine Flasche mit einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat, setzt krystallisirtes Zinnchlorür hinzu und verschliesst die Flasche, nachdem ein Theil Kohlensäure entwichen ist. Das Carbonat setzt sich nach einigen Tagen als schweres krystallinisches Pulver ab. Es zersetzt sich rasch an der Luft und wird gelb; selbst in Natriumbicarbonatlösung wird es dunkel.

Doppelcarbonate. Wenn man im vorigen Verfahren das Natriumbicarbonat durch Ammoniumbicarbonat ersetzt, so scheiden sich weisse, seideartige Krystalle des Doppelsalzes $2(NH_4)_2CO_3 \cdot 2SnO \cdot CO_2 + 3H_2O$ aus. Sie werden durch Wasser oder geringe Temperatursteigerung in Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und schwarzes Zinnoxydul zersetzt.

Unter den gleichen Umständen bilden sich mit Kaliumbicarbonat asbestartige Nadeln des Doppelsalzes $2K_2CO_3 \cdot 2SnO \cdot CO_2 + 2H_2O$.

Stannoborat fällt als weisses unlösliches Pulver durch Zersetzung von Zinnchlorürlösung durch Borax. Die Masse schmilzt in höherer Temperatur zu einem opaken Glase.

Stannochromat. Auf Zusatz von Zinnchlorürlösung zu einer Lösung von neutralem Kaliumchromat scheidet sich das Salz in bräunlichen Flocken aus. Verfährt man umgekehrt, so wird die Chromsäure durch das Zinnchlorür reducirt, und es entsteht ein grünlicher Niederschlag (Berzelius).

Stannisalze.

Stanninitrat. Salpetersäure löst reichlich Metazinnsäure und giebt damit eine adstringirende, durch Wärme zersetzbare Lösung. Nach Ditte zersetzt sich das Stannonitrat von selbst und bildet eine leichte, sehr voluminöse weisse Masse, die in Wasser unlöslich ist, $2SnO_2 \cdot N_2O_5 + 6H_2O$. Beim Erwärmen zersetzt sich der Körper unter Entwicklung von Wasser und rothen Dämpfen.

Stannibromat. Zinnsäure löst sich wenig in wässriger Bromsäure. Die Lösung giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure einen glasartigen Rückstand [Rammelsberg (180)].

Stannijodat entsteht beim Versetzen von Zinnchloridlösung mit Jodsäure oder Natriumjodat als weisser Niederschlag (Pleischl).

Stannisulfat, $Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$. Schwefelsäure löst beträchtliche Mengen von Zinnsäure, $Sn(OH)_4$, oder von Metazinnsäure; aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen das gewässerte Salz. Die Lösung von Zinnsäure in Ammoniakwasser giebt beim Verdunsten eine glasige, harte Masse, die sich in einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure auflöst; diese Lösung liefert beim Verdampfen dasselbe Salz [Ditte (180)].

Aus der Lösung von Zinndioxyd in heisser Schwefelsäure scheidet sich beim Erkalten eine Gallerte aus, die sich beim Erwärmen wieder auflöst. Durch Versetzen der Lösung mit Aether werden mikroskopische Krystalle des basischen Salzes $SnO_2 \cdot SO_3 + H_2O$ oder $SnO \cdot SO_4 + H_2O$ oder $Sn(OH)_2 \cdot SO_4$ erhalten. Dasselbe ist löslich in kaltem Wasser; die Lösung wird rasch zersetzt unter Abscheidung von Zinnsäure $Sn(OH)_4$ (Ditte). Wenn man Zinnfeile mit heisser, concentrirter Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Säure verjagt, so erhält man eine weisse Masse $Sn(SO_4)_2$ [Kraskowitz (182)].

Stanniselenit. Selenige Säure giebt mit Zinndioxyd eine weisse, in Wasser unlösliche, pulverförmige Masse; dieselbe ist in Salzsäure löslich und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In der Wärme giebt das Salz Wasser ab, dann selenige Säure, und es bleibt Zinndioxyd. Nach Nilson fällt Natriumselenit aus einer Lösung von Zinntetrachlorid einen voluminösen Niederschlag des Salzes $5SnO_2 \cdot 6SeO_2 + 27H_2O$.

Stanniphosphit, $2SnO_2 \cdot P_2O_3$, entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Zinnchlorid und Ammoniumphosphit als weisser Niederschlag (H. Rose).

Stanniphosphat. Ueberschüssige Phosphorsäure bildet mit Zinnoxyd das Salz $2SnO_2 \cdot P_2O_5 + 10H_2O$ oder $(SnO)_2P_2O_7 + 10H_2O$ oder $2[H(SnO)PO_4] + 9H_2O$ [HAEFFELY (183)]. Stanniphosphat ist in Salpetersäure unlöslich, weshalb REYNOSO dies Salz als Bestimmungsform von Phosphorsäure in salpetersauren, chlorfreien Lösungen empfiehlt (184).

Wenn man ein Gemisch von Phosphorsalz und Zinndioxyd schmilzt und die Schmelze auslaugt, so erhält man zwei Arten von Krystallen, Pyramiden von der Zusammensetzung $SnO_2 \cdot P_2O_5$ oder SnP_2O_7 (Stannipyrophosphat) und würfelförmige von der Formel $2SnO_2 \cdot P_2O_5$ oder $(SnO)_2P_2O_7$ (KNOP). Die letztere Verbindung haben HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (185) durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Orthophosphorsäure erhalten.

Ein Stanniphosphat bildet sich ferner nach CASSELMANN (186) aus der Verbindung $2SnCl_4 \cdot PCl_5$ durch Einwirkung von viel Wasser als steife Gallerte.

Stanniarseniat, $2SnO_2 \cdot As_2O_5$ oder $(SnO)_2 \cdot A_2O_7$, bildet sich als weisser, gallertiger Niederschlag auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure zu einer Lösung von Natriumstannat bei Gegenwart von überschüssigem Trinatriumarseniat. Der Niederschlag enthält 10 Mol. Wasser, die bei 120° entweichen. Mit Natronhydrat zersetzt sich das Salz in folgender Weise: $(SnO)_2As_2O_7 + 2Na_2O = Na_2SnO_3 + Na_2(SnO)As_2O_7$.

Stanniantimoniat entsteht beim Verdünnen einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid und Zinnchlorid (THENARD). Mischt man die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn bezw. Antimon erhaltenen Lösungen, so bildet sich unter Entwicklung von Stickoxyd ein gelbes Pulver von Stanniantimoniat [LEVOL (187)].

Stannichromat, citrongelber Niederschlag aus Zinnchlorid und Kaliumchromat, wird beim Trocknen braungelb und bildet, geglüht, violettes, zinnsaures Chromoxyd *(Pink colour)*.

Stannimolybdat bildet nach BERZELIUS ein graues Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und sich in verdünnter Salzsäure mit blauer, in concentrirter mit grüner, in Kalilauge mit brauner Farbe löst und von Salpetersäure nicht angegriffen wird. RICHTER's »blauer Carmin« fällt beim Vermischen von molybdänsaurem Alkali mit Zinnchlorür aus oder entsteht beim Zusammenbringen von Zinn mit Molybdänsäure, Wasser und sehr wenig Salzsäure; derselbe ist nach BERZELIUS ein Gemenge von Stannimolybdat und blauem Molybdänoxyd. Nach SCHIFF ist der durch Einwirkung von Molybdänsäure auf Zinnchlorür erhaltene blaue Körper zinnfrei.

Stanniwolframat, $9SnO_2 \cdot 13WO_3$, entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Ammonium-Zinnchloridlösung und Ammoniumwolframat, $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 + 6H_2O$. Dasselbe ist löslich in ersterer, in Phosphor-, Oxal- und Weinsäure [LOTZ (188)].

Stannate und Metastannate.

Die Stannate leiten sich von der zweibasischen Zinnsäure $SnO(OH)_2$ ab, die löslichen Salze sind leicht krystallisirbar. Die Metastannate haben nach FREMY die allgemeine Formel $M_2Sn_5O_{11} + 4H_2O$ oder $Sn_5O_5(OH)_8(OM)_2$ (s. pag. 549). Sie geben vor völliger Zersetzung kein Wasser ab. Die löslichen Metastannate krystallisiren nicht. Alkohol fällt die wässrige Lösung. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, und nach dem Auslaugen der zersetzten Alkalisalze bleibt nur Metazinnsäure zurück. Wie auf pag. 549 gezeigt wurde, kann die Meta-

zinnsäure als eine Pentazinnsäure angesehen werden. Von anderen Polyzinnsäuren ist sehr wenig bekannt, von einer Tri-, Hexa- und Heptazinnsäure sind nur Stannosalze dargestellt worden. Da diese Polyzinnsäuren verschiedene Anhydride bilden können, indem eine oder mehrere $(OH)_2$-Gruppen je durch O ersetzt werden, so ist theoretisch die Anzahl von Salzen dieser Säuren eine überaus mannigfaltige.

Kaliumstannat, $K_2SnO_3 + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Zinnsäure in überschüssiger Kalilauge und Krystallisation der Lösung erhalten. MARIGNAC hat für die Darstellung grösserer Mengen folgende Vorschrift gegeben. Man schmilzt in einer Silberschale 80 Grm. Kalihydrat und setzt nach und nach 30 Grm. Metazinnsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn erhalten hinzu. Bei weiterem Erhitzen wird die entstandene Schmelze hart und weiss. Die feste Masse löst sich vollständig in Wasser. War die Erhitzung zu weit getrieben, so löst sich nur wenig in Wasser auf in Folge einer Veränderung des Stannats. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten fast das gesammte Stannat, da es in concentrirter Kalilauge sehr wenig löslich ist.

Nach DITTE erhält man das Kaliumstannat leicht durch Einwirkung von heisser, concentrirter Kalilauge auf Zinnoxydul, welches dabei in Kaliumstannat und metallisches Zinn übergeht. Durch Auslaugen und Umkrystallisiren des Salzes werden sehr schöne Krystalle desselben gebildet.

Das Kaliumstannat bildet schöne, durchsichtige Rhomboëder; es ist sehr löslich in Wasser, ungefähr im gleichen Gewicht Wasser von 18°. Die Lösung ist stark alkalisch. Alkohol fällt das Salz aus dieser Lösung in krystallinischen Schuppen. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle zunächst 2 Mol. Wasser und werden undurchsichtig; bei stärkerem Erhitzen werden sie wasserfrei, ohne zu schmelzen, färben sich dabei aber goldgelb. Dies gelbe Salz zieht begierig Feuchtigkeit an, wobei es wieder weiss wird. Mit wenig Wasser benetzt, nimmt es dieses unter starker Wärmeentwicklung auf. In der wässrigen Lösung rufen ferner alle löslichen Alkalisalze einen Niederschlag hervor; derselbe ist gelatinös und löst sich leicht in reinem Wasser.

Kaliummetastannat, $K_2S_5O_{11} + 4H_2O$ oder $Sn_5O_5(OH)_8(OK)_2$, entsteht durch Auflösen von Metazinnsäure in kalter, verdünnter Kalilauge. Durch Zusatz von überschüssigem, festen Kalihydrat scheidet sich das Salz als weisser-körniger Niederschlag aus.

Man kann auch eine Lösung von Kaliumstannat mit verdünnter Salpetersäure derart vermischen, dass drei Viertel des Kaligehaltes gesättigt werden. Auf Zusatz von Alkohol fällt dann gelatinöses Metastannat aus, das nach dem Trocknen eine gummiartige Masse bildet.

Das Kaliummetastannat ist äusserst löslich in Wasser und kann aus der Lösung nicht krystallisirt erhalten werden. In der Wärme wird es zersetzt, und nach dem Auslaugen des Produktes mit Wasser bleibt unlösliche Metazinnsäure zurück.

Natriumstannat, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$, entsteht wie das Kaliumsalz. Beim Kochen der concentrirten Lösung scheidet sich das Natriumstannat, welches in der Wärme weniger löslich ist als in der Kälte, aus. Durch Umkrystallisiren erhält man es in schönen Krystallen, die isomorph mit dem Kaliumsalz sind. Nach ORDWAY (189) lösen 100 Thle. Wasser von 0° 67·4 Thle. Natriumstannat und nur 61·3 Thle. bei 20°. Es ist unlöslich in Alkohol. Durch Erwärmen wird es wie das Kaliumsalz zersetzt.

Nach SCHEURER-KESTNER fallen aus einer verdünnten Lösung von Natriumstannat, die völlig frei von überschüssigem Alkali ist, Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2SnO_3 + 10H_2O$ aus. Es sind lange Prismen, welche verwittern, und deren wässrige Lösung sich bei 80° trübt, indem sich Natriummetastannat ausscheidet.

Natriumstannat wird als Beizmittel in der Färberei und Druckerei angewendet (Präparirsalz). Es besitzt die Fähigkeit, in verdünntem Zustande durch Kochen, durch Einwirkung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Salmiak Zinnsäure auf der Faser niederzuschlagen. Im Grossen wird das Salz bereitet, indem man in ein schmelzendes Gemisch von Natronhydrat und Natriumnitrat metallisches Zinn einträgt. Man benutzt zu diesem Zwecke auch Weissblechabfälle. Aus der durch Auslaugen gewonnenen Lösung scheiden sich bei einer Dichtigkeit von 1·3 Blätter des Stannats aus. Es sind noch viele andere Vorschriften zur Darstellung des Salzes gegeben worden.

Natriummetastannat, $Na_2Sn_5H_8O_{15}$, verhält sich wie das Kaliumsalz und wird wie dieses dargestellt. Die Lösung wird beim Erwärmen zersetzt, indem sich Metazinnsäure ausscheidet und Alkali in Lösung geht.

Ammoniumstannat. Die aus Zinntetrachlorid und Alkali dargestellte Zinnsäure löst sich leicht in kalter, verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Alkohol fällt aus der Lösung einen gelatinösen Niederschlag. Im offenen Gefässe verliert die Lösung allmählich Ammoniak, und es scheidet sich gelatinöse Zinnsäure aus.

Calciumstannat, $CaSnO_3$, entsteht auf trocknem Wege durch starkes Glühen eines Gemisches von Chlorcalcium und wenig Kalk mit Zinnoxyd. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser, dann mit schwacher Salzsäure ausgezogen. Das Salz bleibt in kleinen, gelblichen, regulären Krystallen zurück.

Wenn man Kaliumstannatlösung in überschüssige, concentrirte Chlorcalciumlösung giesst, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Sieden der Flüssigkeit sich zusammenballt und kleine, farblose, würfelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $CaSnO_3 + 5H_2O$ bildet. Dieselben sind in Wasser unlöslich, löslich in Salpetersäure. Diese Lösung coagulirt beim Erhitzen. Die Krystalle verlieren beim Glühen Wasser; der Rückstand ist unlöslich in kalter Salpetersäure, in der Wärme löst diese Säure Kalk auf, und es bleibt ein Rückstand von Zinnoxyd.

Strontiumstannat. Kaliumstannatlösung fällt aus überschüssiger Chlorstrontiumlösung einen gelatinösen, bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch werdenden Niederschlag. Die spitzen Rhomboëder haben die Zusammensetzung $3SrO \cdot 2SnO_2 + 10H_2O$. Dasselbe Stannat fällt aus, wenn man eine kalte, gesättigte Lösung von Strontiumhydroxyd mit Kaliumstannat vermischt.

Bariumstannat bildet einen voluminösen Niederschlag, der sich in glänzende, weisse Krystallschuppen umwandelt. Die Zusammensetzung ist nach DITTE (190) $2BaO \cdot SnO_2 + 11H_2O$.

Nickelstannat. Wenn man zu der Lösung eines Nickelsalzes in einem grossen Ueberschuss nach und nach Kaliumstannat setzt, so bildet sich ein Niederschlag, der sich anfänglich in der Lösung wieder auflöst, dann bleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich nach einigen Stunden kleine, hellgrüne, durchsichtige Krystalle des Salzes $NiSnO_3 + 5H_2O$ aus. Das Salz wird beim Erhitzen braun, indem es sein Krystallwasser verliert und in kalter Salpetersäure unlöslich wird (DITTE).

Kobaltstannat, $CoSnO_3 + 6H_2O$, wird wie das Nickelsalz dargestellt und bildet rosa Krystalle, die beim Erhitzen dunkelbraun werden.

Als Cöruleum, Cölin ist eine in der Oel- und Porcellanmalerei gebrauchte schöne, blaue Earbe bekannt, welche wesentlich ein Kobaltstannat von der Zusammensetzung $3CoO \cdot 4SnO_2$ ist. Sie ist gegen Wärme, Licht, Alkalien und Säuren sehr widerstandsfähig. In heisser Salzsäure löst sich der Körper mit blauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser violettroth. Salpetersäure löst das Kobaltoxyd und lässt weisses Zinndioxyd zurück. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht ein, mit 4 Thln. Wasser verdünnte zersetzt die Substanz theilweise. Essigsäure und Aetzkali sind selbst in der Hitze ohne Einwirkung. Die Zusammensetzung eines Handelsproduktes war 49·66 % Zinndioxyd, 18·66 % Kobaltoxydul, 31·68 % Calciumsulfat und Kieselsäure. Der Gyps rührt von der Darstellung her und ist als Verdünnungsmittel anzusehen.

Zinkstannat, auf Zusatz von Kaliumstannat zu einer stark ammoniakalischen Lösung von Zinksulfat erhalten, bildet farblose, durchsichtige Krystalle, $2SnO_2 \cdot 3ZnO + 10H_2O$. Die Krystalle werden durch Erhitzen wasserfrei und geben eine in der Hitze gelbe, kalt weisse Masse. Wie alle gewässerten Stannate löst sich das Zinkstannat in verdünnten Säuren, wird aber durch die Entwässerung unlöslich.

Ferrostannat, weisser, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Kaliumstannat zu einer ammoniakalischen Lösung von Ammonium-Ferrosulfat. Bei Zutritt von Luft wird das Stannat sofort gefärbt und in ein Gemisch von Zinnsäure und Eisenhydroxyd umgewandelt.

Kupferstannat. Der durch Kaliumstannat in ammoniakalischer Kupferlösung erzeugte Niederschlag ist in der Flüssigkeit, in der er entstanden ist, viel löslicher, als dies bei Nickel- etc. Stannat der Fall ist. Aus der vom Niederschlag filtrirten Lösung scheiden sich beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure kleine, hellblaue, in reinem Wasser unlösliche Krystalle, $CuSnO_3 + 4H_2O$, aus. In der Hitze hinterlassen sie einen fast schwarzen Rückstand von wasserfreiem Stannat.

Wenn das Kupferstannat in der stark ammoniakalischen Mutterlauge bleibt, so verändert es sich allmählich. Inmitten des hellblauen Niederschlages erscheinen nach einigen Tagen dunkelblaue Krystalle. Dieselben sind in kaltem Wasser wenig, in Säuren leicht löslich und haben die Zusammensetzung $SnO_2 \cdot CuO \cdot (NH_4)_2O + 2H_2O$.

Silberstannat, Ag_2SnO_3. Kaliumstannat erzeugt in Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak auflöst. Die farblose Lösung verliert, über Schwefelsäure gestellt, Ammoniak, scheidet zunächst kleine Krystalle aus und erstarrt sodann zu einer gallertartigen Masse. Die Krystalle sind wasserfrei und werden selbst von heisser Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen. Sie schmelzen bei Rothgluth zu einem dunkelbraunen Liquidum. Geschmolzenes Kaliumbisulfat löst sie langsam auf.

Wenn man Stannonitratlösung in einen grossen Ueberschuss von Silbernitratlösung bringt, so erzeugt der erste Tropfen des Zinnsalzes eine schwach rosa gefärbte Trübung, die bald roth wird, und auf weiteren Zusatz von Stannonitrat bildet sich ein dunkelrother, fast schwarzer Niederschlag. Das noch stark silbernitrathaltige, klare Filtrat trübt sich alsbald und giebt von neuem einen rothen Niederschlag. Dies kann sich mehrmals wiederholen. Der rothe Körper hat nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $Ag_2SnO_3 + 2H_2O$.

Dies schwarzrothe, pulvrige Silberstannat ist unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure zu einer hellgelben Flüssigkeit. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und wird grau. Es wird dann von Salpetersäure leicht zersetzt, indem ein unlöslicher Rückstand von Zinnoxyd bleibt.

Silbermetastannat, $Ag_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ oder $Sn_5O_5(OH)_8(OAg)_2$. Wenn man umgekehrt Silbernitratlösung in überschüssige Stannonitratlösung giesst, so bildet sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher, bei Lichtabschluss zwischen Papier und dann im Vacuum getrocknet, ein graues Pulver darstellt, das mit verdünnter Salpetersäure leicht eine hellgelbe Lösung bildet. Es ist unlöslich in Ammoniak, aber eine geringe Menge dieses Reagens oder von Kalilauge färbt es dunkelroth. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $Ag_2Sn_5O_{11} + 7H_2O$ oder $Sn_5O_5(OH)_8(OAg)_2 + 3H_2O$.

Wenn der weisse Niederschlag in der Reactionsflüssigkeit bleibt, so färbt er sich allmählich roth. Auch wenn er in einer grossen Menge Wasser suspendirt wird, bildet er ein dunkelrothes Pulver, welches nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $Ag_2Sn_5O_{11} + 3H_2O$ oder $Sn_5O_5 \cdot O(OH)^6 (OAg)_2$ hat.

Wenn das weisse Salz nicht im Vacuum getrocknet, sondern auf 80° erwärmt wird, so wird es schwarzblau; es enthält dann noch weniger Wasser auf dieselben Mengen Zinnoxyd und Silberoxyd.

Beim Erhitzen detonirt das Silbermetastannat unter Entwicklung von Wärme und Licht. Nach der Explosion ist das Salz wasserfrei und ein dunkelgelbgraues Pulver; es ist dann in verdünnten Säuren unlöslich geworden. Heisse, concentrirte Salpetersäure bildet damit Silbernitrat und lässt unlösliches Zinnoxyd als Rückstand.

Silberstannat oder Silberoxydulmetastannat. Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Stannonitrat tropfenweise Silbernitrat bis zum Ueberschuss zusetzt, so entsteht ein purpurrother Niederschlag von eigenthümlichem Aussehen. Der Niederschlag setzt sich gut ab, lässt sich aber nicht filtriren, da er die Poren des Papieres verstopft. Nach vollkommenerem Auswaschen bildet er eine dunkelrothe Masse, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure zu einer hellgelben Flüssigkeit, aber auch löslich in Ammoniakwasser, mit welchem eine intensiv purpurfarbene Lösung entsteht. Wenn diese ammoniakalische Lösung wenig Silbersalz enthält, so entfärbt sie sich alsbald an der Luft. Eine an Silbersalz reiche Lösung verdunstet vor der Entfärbung und giebt einen gelatinösen, purpurfarbenen Rückstand, welcher, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz zeigt.

Der rothe Körper bildet trocken zerreibliche Stücke von glasigem Bruch, die sich leicht zu einem dunkelbraunen Pulver zerkleinern lassen. Er ist noch löslich in Ammoniak. Ditte schliesst aus den Analysen, dass er eine Verbindung von Silberstannat mit metazinnsaurem Silberoxydul ist von der Formel $Sn_5O_{10}Ag_4O \cdot 2Ag_2SnO_3 + nH_2O$. Die Menge Wasser schwankt je nach der Trocknung zwischen 9 und 18 Mol., also vielleicht $Sn_5O_5(OH)_8(OAg_2)_2 \cdot 2Ag_2SnO_3 + 5H_2O$. Danach würde bei der Einwirkung von Stannonitrat auf sehr verdünnte Silbernitratlösung das Zinnoxydul nicht allein auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, sondern auch das Silberoxyd zu Silberoxydul reducirt worden sein. Die rothe Farbe der ammoniakalischen Lösung wird als charakteristisch für die Silberoxydulsalze angesehen; an der Luft wird das Silberoxydul zu Silberoxyd, und die Flüssigkeit wird farblos. Das Doppelsalz verliert in der

Wärme Wasser und wird unlöslich in Ammoniak; dasselbe tritt ein durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Die getrocknete Masse wird von Salpetersäure angegriffen unter Entwicklung rother Dämpfe, Bildung von Silbernitrat und unlöslichem Zinnoxyd. Nach DITTE ist die rothe Färbung der oben erwähnten Silbersalze vielleicht die Folge der Entstehung von etwas Silberoxydulsalz. Ueber Silberoxydul s. dies. Handwörterbuch, Bd. 10, pag. 683.

Palladiumstannat, $PdSnO_3 + H_2O$. Auf Zusatz eines Stannosalzes zu überschüssigem Palladiumnitrat entsteht eine dunkelrothbraune Lösung und ein schwarzer Niederschlag, der nicht filtrirbar ist. Im Vacuum getrocknet, zeigt er obige Zusammensetzung, wird beim Erwärmen wasserfrei.

Palladiummetastannat, $Sn_5O_{10} \cdot PdO + H_2O$ oder $Sn_5O_5 \cdot O_3(O_2Pd)(OH)_2$, fällt als dunkelbrauner Niederschlag aus, wenn man Palladiumnitrat in überschüssige Stannosalzlösung giesst. Der im Vacuum getrocknete Körper ist ein braunschwarzes Pulver, löslich in Salpetersäure, welche röthlich gelb gefärbt wird. Mit kalter Salzsäure bildet er eine intensiv rothbraune Lösung, Ammoniak löst nicht. Beim Erhitzen detonirt er und wird wasserfrei.

Platinmetastannat, $Sn_5O_{10} \cdot PtO + H_2O$ oder $Sn_5O_5 \cdot O_2(O_2Pt)(OH)_2$, Platinchlorid bewirkt in Stannosalzlösung einen blutrothen Niederschlag, der sich gut von der Flüssigkeit trennen lässt. Der Körper löst sich in kalter verdünnter Salzsäure mit rother Farbe, in Salpetersäure mit gelber Farbe; er ist unlöslich in Ammoniak. Bei Dunkelrothgluth verliert er Wasser unter heftigem Erglühen. Das wasserfreie Metastannat ist ein schwarzes Pulver, unlöslich in Salzsäure.

Wenn das Stannosalz zu überschüssigem Platinchlorid gegeben wird, so entsteht eine tief dunkelrothe Lösung, da der Niederschlag sich im überschüssigen Platinchlorid auflöst. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt eine zähe, sehr zerfliessliche Masse zurück.

Chromstannat ist in der als *Pink colour* bekannten Porcellanfarbe als vorhanden anzunehmen. Der Körper enthält Calciumstannat, Chromoxyd und Kieselsäure. Zinnoxyd wird bei Rothgluth weder von Chromoxyd noch von Kaliumchromat gefärbt; sobald aber Kalk zugegen ist, tritt Färbung ein. Zur Darstellung mischt man 100 Thle. Zinndioxyd mit 34 Thln. Calciumcarbonat, 3 bis 4 Thln. Kaliumchromat, 5 Thln. Kieselsäure und 1 Thl. Thonerde und glüht das Gemisch mehrere Stunden bei heller Rothgluth. Man erhält eine schmutzig rothe Masse, welche nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure schön hellroth wird.

Wenn man 100 Thle. Zinnoxyd mit 2 Thln. Chromoxyd erhitzt, so entsteht eine schön violette Masse, der sogen. Minerallack, der als sehr unveränderliche Farbe in der Fayencedecoration und im Tapetendruck Verwendung findet.

Wolframstannat entsteht nach TESSIÉ DU MOTAY (191), wenn man 10 Thle. wolframsaures Natrium, 8 Thle. Zinnsalz, 5 Thle. Ferrocyankalium und 1 Thl. Eisenchlorid für sich auflöst, die Lösungen zusammengiesst und den Niederschlag in dünner Schicht dem Sonnenlicht aussetzt, wodurch er sich allmählich blau färbt. Der Körper ist entweder eine Verbindung von Wolframoxyd mit einem Doppelcyanid von Zinn und Eisen, oder zinnsaures Wolframoxyd mit einem Zinn-Eisencyanid. Die Farbe ist viel echter als Berlinerblau.

Cassiuspurpur, Goldpurpur, *Purpura mineralis Cassii.* Dieser, besonders zur Herstellung des echten Rubinglases und als Porcellanfarbe dienende Körper wurde um 1668 von ANDREAS CASSIUS in Lübeck entdeckt, als er ein Zinnblech mit einer Goldlösung zusammenbrachte. Er hielt sein Verfahren geheim, das erst 1685 (Hamburg) von seinem gleichnamigen Sohn in

der Schrift: *De extremo illo et perfectissimo naturae epificio ad principe terronorum sidere, auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata«* bekannt gegeben wurde. Schon im Jahre vorher erwähnte indessen der hessische Bergbeamte ORSCHALL in seinem Tractat: »*Sol sine vesta* oder dreissig *Experimenta* dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, dass er von CASSIUS gelernt habe, das Gold mit Zinn niederzuschlagen.

Seit jener Zeit sind verschiedene Verfahren zur Darstellung des Cassiuspurpurs in Gebrauch gekommen. Man stellt z. B. eine Lösung von 50 Grm. Gold in 9 Grm. einer Königswassers her welches aus 16 Thln. concentrirter Salzsäure und 10 Thln. Salpetersäure von 36° B. gebildet ist, und verdünnt die Lösung mit 14 Litern Wasser. Andererseits werden 3 Grm. Zinn in 18 Grm. desselben Königswassers aufgelöst. Man giesst die klare Lösung tropfenweise in die Goldlösung. Der purpurne Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen und mit geeigneten Schmelzmitteln gemischt.

Nach FIGUIER zersetzt man Goldtrichlorid (26·6 Grm. Gold im Liter) durch Zinngranalien. Die Flüssigkeit wird mit Kochsalzlösung aufgekocht, in Folge dessen der purpurne Niederschlag sich gut filtriren lässt.

Einen schönen Purpur erhält man nach FUCHS (192), wenn man Eisenchloridlösung mit Zinnchlorür versetzt, bis die gelbe Farbe in Blassgrün übergegangen ist, und mit diesem Gemisch die Goldchloridlösung fällt.

Der Purpur kann verschiedene Nuancen haben. WÄCHTER (193) giebt in dieser Beziehung folgende Vorschriften: Heller Purpur: Auflösen von 5 Grm. Zinn in Königswasser, Eindampfen, Lösen des Rückstandes in Wasser, Zusatz von 2 Grm. Zinnchlorürlösung von 1·7 Vol.-Gew., Verdünnen mit 10 Litern Wasser, Zusatz einer Goldlösung aus 0·5 Grm. Gold, Zusatz von 50 Grm. Ammoniak zu der tiefroth gewordenen Flüssigkeit oder einiger Tropfen Schwefelsäure zur Ausscheidung desselben, Auswaschen, Filtriren, Mengen des noch feuchten Niederschlags mit einem Fluss, aus 2 Thln. Mennige, 1 Thl. Quarzsand und 1 Thl. calcinirtem Borax bestehend, Trocknen, Zusatz von 3 Grm. Silbercarbonat. Man erhält 33 Grm. Purpur, der ohne Silberzusatz amarantroth ausfällt. — Dunkler Purpur. Vermischen der Lösung von 0·5 Grm. Gold in 10 Litern mit 7·5 Grm. Zinnchlorürlösung von 1·7 Vol.-Gew., Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Mengen des Niederschlags mit 10 Grm. Bleifluss und 0·5 Grm. Silbercarbonat. — Rosa: Vermischen der Lösung von 1 Grm. Gold mit einer Lösung von 50 Grm. Alaun in 20 Litern Wasser, Zusatz von 1·5 Grm. Zinnchlorürlösung von 1·7 Vol.-Gew., Fällen der Thonerde durch Ammoniak, Auswaschen des Niederschlages, der getrocknet 13·5 Grm. wiegt und mit 70 Grm. Bleifluss und 2·5 Grm. Silbercarbonat gemengt wird.

Der Cassiuspurpur ist dunkelbraun bis bläulich roth. Bei 100° enthält er noch Wasser, welches erst in höherer Temperatur entweicht. Bei Behandlung mit Königswasser geht Gold in Lösung, und weisses Zinnoxyd bleibt als Rückstand. Getrocknet löst er sich in Salzsäure zu Zinnchlorid, während sich Gold abscheidet. Er giebt mit Ammoniakwasser eine purpurfarbene Lösung, welche sich langsam entfärbt unter Abscheidung von Gold und gelatinöser Zinnsäure. Wird die ammoniakalische Lösung auf 60 bis 80° erhitzt, so scheidet sich rasch Purpur aus, welcher aber in Ammoniak unlöslich geworden ist. Salpetersäure, sowie verdünnte Schwefelsäure ertheilen dem Purpur eine lebhaftere Farbe unter Lösung von etwas Goldoxyd und Zinnsäure.

Der Cassiuspurpur löst sich in geschmolzenem Glase und färbt dieses rosa bis rubinroth. In der Porcellan- und Glasmalerei dient er zur Herstellung prächtiger purpurner, violetter und rosa Färbungen.

Ueber die Constitution des Cassiuspulvers sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt und verschiedene Ansichten aufgestellt worden. BERZELIUS, sowie DUMAS sehen ihn als ein Doppelstannat von Zinnoxydul und Goldoxydul an: $Au_2SnO_3 \cdot SnSnO_3 + 4H_2O$. FUCHS gab ihm die Formel $2(Sn_2O_3)Au_2O_2 \cdot 2SnO_2 + 3H_2O$. Kocht man Goldpurpur von verschiedener Bereitung mit Kalilauge, so löst diese daraus einen Theil Zinnoxyd, und es bleibt nach FIGUIER (194) eine Verbindung von der constanten Zusammensetzung $Au_2O \cdot 3SnO_2 + 4H_2O$.

Nach anderen Forschern ist der Cassiuspurpur kein Goldstannat, sondern ein Gemenge von Zinnsäure mit sehr fein zertheiltem, metallischem Gold. DEBRAY (195) stützt diese Ansicht auf

folgende Thatsachen. Wenn man eine Goldlösung in eine Flüssigkeit giesst, in welcher Zinnhydroxyd suspendirt ist, und dann ein Reductionsmittel, z. B. Oxalsäure hinzusetzt, so wird das Gold reducirt und schlägt sich auf dem Zinnoxyd nieder, welches dann alle Eigenschaften des Cassiuspurpurs zeigt. So lässt sich das Gold durch Quecksilber nicht daraus entfernen, wie es auch bei gewöhnlichem, nicht getrocknetem Goldpurpur der Fall ist. Man kann nun das Zinnoxyd durch Thonerdehydrat ersetzen und erhält dann unter gleichen Umständen einen durch Gold gefärbten Thonerdelack, einen Thonerdepurpur. Die Löslichkeit des Zinnpurpurs in Ammoniak unter langsamer Abscheidung von Gold und Zinnsäure aus dieser Lösung widerspricht dieser Ansicht nicht. Die Löslichkeit des Purpurs hängt davon ab, ob das Zinnoxyd in Ammoniak löslich ist oder nicht. Das kalt bereitete Zinnoxyd ist wie der in der Kälte bereitete Purpur in Ammoniak löslich, aber der auf 100° erwärmte Purpur löst sich nicht mehr, weil das Zinnoxyd in diesem Falle unlöslich ist.

Auch nach MÜLLER (196) rührt die rothe Farbe des Purpurs von auf einem voluminösen Körper höchst fein vertheiltem Gold her. Der Träger braucht nicht Zinnsäure zu, sondern kann ein beliebiger anderer Körper sein. Namentlich erhält man schönen Purpur mit Magnesia und mit Thonerdehydrat.

Stannostannate. Einige, nach ihrem Sauerstoffgehalt zwischen Zinnoxyd und Zinnoxydul stehende Zinnoxyde können als Stannostannate aufgefasst werden.

Zinnsesquioxyd, Stannostannat, $Sn \cdot SnO_3$. FUCHS (197) erhielt ein Hydrat dieses Körpers durch Mischen von Eisenhydroxyd oder Manganhydroxyd mit Zinnchlorür, ferner (192) durch Mischen von Eisenchlorid- mit Zinnchlorürlösung und Fällen der grün gewordenen Lösung mit nicht überschüssigem Calciumcarbonat. Reiner erhält man den Körper durch Mischen einer mit Ammoniak möglichst neutralisirten Zinnchlorürlösung mit durch Alkali basisch gemachter dunkelrother Eisenchloridlösung und Stehenlassen der Lösung in verschlossener Flasche bei 50 bis 60° [BERZELIUS (198)]. Es entsteht ein weisser, schwach gelblicher, gelatinöser Niederschlag, der schwierig abzufiltriren ist. An der Luft trocknet der Körper zu gelben, durchscheinenden Körnern, welche sich in Ammoniak, sowie in Salzsäure leicht auflösen (Zinnoxydul allein löst sich nicht in Ammoniak). Nach dem Glühen bei Luftabschluss ist der Körper schwarz.

Ein Stannostannat von der Zusammensetzung $SnO \cdot 20SnO_2$ entsteht nach SCHIFF (178), wenn Zinnoxyd mit Zinnchlorürlösung in der Kälte behandelt wird, als chokoladebraunes Pulver, welches von Salzsäure kaum, von Salpetersäure und Schwefelsäure beim Kochen angegriffen wird. Es löst sich in schmelzendem Kalihydrat zu Kaliumstannat.

Ein anderes Stannostannat, $SnO \cdot 6SnO_2 + 5H_2O$, hat SCHIFF durch Digestion von Zinnsäurehydrat mit Zinnchlorürlösung als orangegelben Niederschlag erhalten. Der Körper ist ein Salz der auf die Metazinnsäure folgenden Hexazinnsäure, $Sn_6O_6(OH)_{12}$, nämlich $Sn_6O_6(O_2Sn)(OH)_{10}$.

Stannometastannat. Metazinnsäurehydrat wird in Berührung mit Zinnchlorürlösung sofort orangegelb. Die Lösung wird sehr sauer und enthält, wenn die Metazinnsäure im Ueberschuss vorhanden ist, nur Salzsäure. Wenn das Zinnchlorür vorherrscht, so hat die gelbe Substanz die Zusammensetzung $Sn_5O_{10} \cdot SnO + H_2O$ oder $Sn_5O_5 \cdot O_3(O_2Sn)(OH)_2$. Dies Metastannat ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Salzsäure; an der Luft absorbirt es Sauerstoff und geht in weisse Metazinnsäure über. Salpetersäure verwandelt es unter Entwicklung rother Dämpfe in Metazinnsäure. Kalilauge löst es zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Sieden farblos wird und sich wie ein Gemisch von Kaliummetastannat und alkalischer Zinnoxydullösung verhält, denn bei ge-

nügender Concentration verschwindet das letztere unter Abscheidung von metallischem Zinn. Wenn das Metastannat in einem indifferenten Gase auf 140° erhitzt wird, so entweicht Wasser und es wird braunschwarz.

Eine sehr kleine Menge Zinnchlorür vermag eine beträchtliche Menge Metazinnsäure gelb zu färben. Es ist dies eine gute Reaction auf Stannosalze.

FREMY (199) schreibt dem durch Digestion von Metazinnsäurehydrat mit Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur (bis 50°) erhaltenen orangefarbenen Körper die Zusammensetzung $SnO \cdot 3SnO_2 + 3H_2O$ zu. Dies würde das Stannosalz einer Trizinnsäure sein: $Sn_3O_3(O_2Sn)(OH)_4 + H_2O$. Nach TSCHERMAK (200) hat die lufttrockene Verbindung die Zusammensetzung $SnO \cdot 6SnO_2 + 9H_2O$, also die eines Hexastannats, $Sn_6O_6(O_2Sn)(OH)_{10} + 4H_2O$. Dem bei 85° getrockneten Salz giebt SCHIFF die Formel $SnO \cdot 6SnO_2 + 4H_2O$ oder $Sn_6O_6(O_2Sn) \cdot O \cdot (OH)_8$.

Stannoheptastannat entsteht durch Digeriren von Metazinnsäurehydrat mit Zinnchlorürlösung und Erhitzen des Niederschlags in einem Kohlensäure- oder Stickstoffstrom. Nach SCHIFF hat der Körper die Formel $SnO \cdot 7SnO_2$ oder $Sn_7O_7 \cdot (O_2Sn) \cdot O_6$.

Sulfostannate, Seleniostannate.

Wie das Zinnoxyd SnO_2 als das Anhydrid der Zinnsäure H_2SnO_3, so kann das Zinnsulfid SnS_2 als das Anhydrothionid der Sulfozinnsäure H_2SnS_3 angesehen werden. Diese bildet mit Metallsulfiden Sulfosalze, welche den Stannaten entsprechen. Auch sind hier Polyzinnsulfosäuren möglich, entsprechend der Meta- und anderen Polyzinnsäuren. Die Analogie des Zinns mit anderen vierwerthigen Elementen, besonders Kohlenstoff und Silicium, ist auch hier zu constatiren.

Kaliumsulfostannat, $K_2SnS_3 + 3H_2O$, entsteht durch Auflösen von Zinnsulfid in überschüssiger Schwefelkaliumlösung und Krystallisation. Ferner löst die durch Auflösen von Schwefel in Kaliummonosulfidlösung erhaltene rothe Polysulfidlösung Zinnsulfür in reichlicher Menge auf. Letzteres geht in Zinnsulfid über, und dies vereinigt sich mit Kaliummonosulfid.

Einfacher ist es, eine bestimmte Menge Kaliummonosulfidlösung mit den berechneten Mengen Schwefel und Zinn zu versetzen. Man löst zunächst den Schwefel und setzt dann Stanniol zu der siedendheissen Lösung. Das Metall löst sich allmählich auf, indem die Flüssigkeit sich entfärbt. Etwas überschüssiges Zinn bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht von Zinnsulfür. Die filtrirte hellgelbe Lösung geht beim Concentriren im Vacuum leicht in den Zustand der Uebersättigung über, giebt aber schliesslich eine Krystallmasse. Eine weniger concentrirte siedende Lösung liefert beim Erkalten schöne, farblose, durchsichtige Prismen.

Das Kaliumsulfostannat ist leicht löslich in Wasser. In grosser Menge zersetzt dieses das Salz unter Abscheidung von Zinnsulfid. Ebenso geben verdünnte Säuren einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid [DITTE (201)].

Natriumsulfostannat, $Na_2SnS_3 + 3H_2O$, entsteht wie das Kaliumsalz und verhält sich wie dieses.

Ammoniumtrisulfostannat, $3SnS_2 \cdot (NH_4)_2S + 6H_2O$ oder $Sn_2S_3 \cdot S_2 \cdot (SNH_4)_2 + 6H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniumpolysulfid auf Stanniol. Beschleunigung der Reaction durch Erwärmen ist nicht thunlich, da dann viel Schwefelammonium entweicht. In der Kälte erfolgt die Einwirkung langsam und hört auf, ehe alles Schwefelammonium in Sulfostannat umgewandelt

ist. Beim Concentriren der gelben Flüssigkeit im Vacuum bei 14° über Schwefelsäure scheiden sich gelbe Krystallblätter des Sulfosalzes aus. Durch viel Wasser, sowie durch verdünnte Säuren wird das Salz unter Abscheidung von Zinnhydrosulfid zersetzt. Die Krystalle verlieren sehr leicht Wasser und werden dabei oberflächlich violett. Beim Erhitzen derselben entweicht Wasser, dann Ammoniumsulthydrat, schliesslich Schwefel (DITTE).

Calciumsulfostannat, $SnS_2 \cdot 2CaS + 14H_2O$ oder $CaSnS_3 \cdot CaS + 14H_2O$. Dieses basische Salz bildet sich, wenn man Zinn in heisser Calciumpolysulfidlösung auflöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Schwefelkrystalle und Calciumsulfid aus, die Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuum Calciumsulfostannat, gemischt mit Schwefel. Durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser kann man letzteren beseitigen und aus der röthlich gelben Lösung glänzende, durchsichtige, citrongelbe Krystalle des basischen Sulfostannats erhalten. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Säuren fällen aus der Lösung Zinnhydrosulfid.

Strontiumsulfostannat, $SrSnS_3 + 12H_2O$, entsteht in analoger Weise wie das vorige Salz und bildet dicke, farblose, durchsichtige Krystalle, sehr löslich in Wasser.

Bariumsulfostannat, $BaSnS_3 + 8H_2O$, wie die vorigen Salze dargestellt; es entsteht auch, analog dem Kaliumsalz, durch Erhitzen der erforderlichen Mengen Bariummonosulfid, Schwefel und Zinn. Aus der rothen Lösung scheiden sich im Vacuum kleine, citrongelbe Krystalle ab.

Ferrosulfostannat. Das in den zinnführenden Gesteinen von Böhmen und Cornwallis vorkommende Mineral Stannin ist ein Sulfostannat von Eisen, Kupfer und Zink, $SnS_2 \cdot (Cu_2, FeZn)S$. Es bildet stahlgraue bis bronzegelbe Massen oder kleine, quadratische Prismen von der Härte 4, der Dichte 4·3 bis 4·5. Salpetersäure giebt damit eine blaue Lösung und einen Rückstand von Zinnsäure (DITTE).

Kaliumsulfostannat-Platinsulfür, $K_2SnS_3 \cdot 3PtS$. Durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Platin mit 3 Thln. Schwefel, 3 Thln. Kalihydrat und 1 Thl. Zinnsulfid erhält man eine Masse, die nach dem Auslaugen mit Wasser ein rothes krystallinisches Pulver von obiger Zusammensetzung zurücklässt. Verdünnte Salzsäure, sowie Essigsäure zersetzen dasselbe, indem das Kalium durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Verbindung $H_2SnS_3 \cdot 3PtS$ oxydirt sich an der Luft und geht in einen dritten Körper von der Zusammensetzung $SnS_2 \cdot PtS_2 \cdot 2PtS$ über.

In analoger Weise ist das Salz $Na_2SnS_3 \cdot 3PtS$ darstellbar.

Stannosulfostannat, $Sn \cdot SnS_3$, oder Zinnsesquisulfid, Sn_2S_3, entsteht durch schwaches Glühen eines Gemenges von 3 Thln. Zinnsulfür mit 1 Thl. Schwefel. Die dunkel graugelbe, metallisch glänzende Masse wird von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Hinterlassung von Zinnsulfid angegriffen. Beim Erhitzen unter Luftabschluss tritt Zersetzung in Zinnsulfür und Schwefel ein. Kalilauge löst den Körper zu Kaliumsulfostannat und Kaliumstannat unter Hinterlassuug von Zinnsulfür (BERZELIUS).

Kaliumseleniostannat, $K_2SnSe_3 + 3H_2O$, entsteht leicht durch Auflösen von Zinnhydroselenid in Kaliumselenidlösung. Kleine, durchsichtige Krystalle, die an der Luft verwittern und durch viel Wasser zersetzt werden unter Abscheidung von Selen.

Kaliumsulfoseleniostannat, $SnSe_2 \cdot K_2S + 3H_2O$. Die heisse, schwarzrothe Lösung von Selen in Kaliummonosulfid löst Zinn unter Entfärbung auf.

Wenn man einen Ueberschuss von Zinn und Selen hinzusetzt, so löst letzteres sich nicht mehr, wenn alles Kaliumsulfid in obige Verbindung übergegangen ist. Die himbeerrothe Lösung giebt im Vacuum kleine, gut ausgebildete Octaëder, die sich zu Krusten vereinigen. Die hellgelben Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, welches rosa bis roth gefärbt wird. Die Lösung zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Selen. Verdünnte Säuren bewirken eine Fällung von Zinnhydroselenid.

Natriumseleniostannat, $Na_2SnSe_3 + 3H_2O$, gleicht völlig dem Kaliumsalz und wird wie dieses dargestellt.

Ammoniumsulfoseleniat, $3SnSe_2 \cdot (NH_4)_2S + 3H_2O$. Zinnhydroselenid löst sich sehr leicht in Ammoniumsulfhydratlösung auf. Die von überschüssigem Selenid abfiltrirte rothe Lösung ist an der Luft zersetzlich unter Abscheidung von Selen. Im Vacuum bei 14° verdunstet, verliert sie Wasser und Ammoniumsulfhydrat und giebt sehr kleine, röthlichgelbe Blättchen der Verbindung $3SnSe_2 \cdot (NH_4)_2S + 3H_2O$. Die Krystalle sind für sich und in wässriger Lösung sehr leicht veränderlich unter Abscheidung von Zinnhydroselenid, welches auch von verdünnten Säuren ausgefällt wird. Beim Erhitzen der Krystalle entwickelt sich Wasser, dann röthlicher Dampf von Ammoniumsulthydrat und -selenhydrat, schliesslich Selen [DITTE (201)].

Analytisches Verhalten.

1. Stannoverbindungen.

Die Stannosalzlösungen sind farblos, wenn die Säure farblos ist; sie reagiren stark sauer, haben einen herben, metallischen Geschmack und ertheilen der Haut einen unangenehmen Geruch. Ein grosser Ueberschuss von Wasser ruft im Allgemeinen Zersetzung hervor, indem sich ein basisches Salz ausscheidet, in der Wärme leichter als in der Kälte. Sie sind starke Reductionsmittel.

Alkalien fällen weisses Zinnhydroxydul, das sich im Ueberschuss des Reagens auflöst. Bei Siedetemperatur verwandelt sich das Hydroxydul in schwarzes oder olivfarbenes, wasserfreies, krystallisirtes Zinnoxydul. In der concentrirten alkalischen Lösung bildet sich beim Sieden Kaliumstannat unter Abscheidung von metallischem Zinn.

Ammoniak fällt ebenfalls Zinnhydroxydul. Dasselbe löst sich nicht im Ueberschuss und wird auch beim Sieden nicht verändert.

Alkalicarbonate fällen unter Kohlensäure-Entwicklung weisses Zinnhydroxydul, unlöslich im Ueberschuss; desgleichen die Alkalibicarbonate.

Schwefelwasserstoff und Alkalimonosulfide rufen einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür hervor, auch in sauren Lösungen, welcher in überschüssigem Alkalimonosulfid unlöslich ist. Wenn letzteres Reagens concentrirt und heiss ist, wird das Zinnsulfür unter Bildung von Alkalisulfostannat und Abscheidung von metallischem Zinn zersetzt.

Alkalipolysulfide fällen braunes Zinnsulfür, löslich im Ueberschuss des Reagens.

Natriumphosphat: weisser Niederschlag von Stannophosphat, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Oxalsäure fällt weisses Stannooxalat, unlöslich im Ueberschuss.

Ferrocyankalium bringt sofort einen weissen, gelatinösen Niederschlag von Ferrocyanzinn hervor.

Aus einer Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid fällt ein Stannosalz Berlinerblau.

Jodkalium erzeugt einen gelblich-weissen Niederschlag, der in Salzsäure, sowie in Kalilauge löslich ist.

Goldchlorid ruft in Zinnlösungen einen bräunlich-purpurrothen Niederschlag (Cassiuspurpur) hervor, welcher in Salzsäure unlöslich ist. Selbst in sehr verdünnten Lösungen ist die charakteristische Färbung noch wahrzunehmen.

Quecksilberchlorid giebt eine weisse Fällung von Kalomel. Wenn das Zinnsalz im Ueberschuss ist, so wird, besonders beim Erwärmen, der Niederschlag grau in Folge der Bildung von metallischem Quecksilber. Auf Zusatz von Salzsäure sammelt sich letzteres zu Kugeln. Die Fällung von Kalomel, welches in Säuren unlöslich ist und von Ammoniak schwarz gefärbt wird, ist eine empfindliche Reaction auf Stannosalz.

Platinchlorid erzeugt einen blutrothen Niederschlag, löslich in verdünnter Salzsäure mit rother, in Salpetersäure mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

Palladiumnitrat: schwarzbrauner Niederschlag, löslich in Salzsäure zu einer rothbraunen, in Salpetersäure zu einer röthlichen Lösung, unlöslich in Ammoniak.

Silbernitrat giebt zunächst einen weissen Niederschlag, der alsbald rosa, dunkelroth, dann fast schwarz wird, löslich in Salpetersäure mit hellgelber Farbe, unlöslich in Ammoniak. In verdünnten Lösungen tritt nur Rothfärbung ein. Eine Lösung, welche 1 Milligrm. Zinnchlorür im Liter enthält, lässt die Reaction noch wahrnehmen.

Zink, sowie Blei fällen metallisches Zinn.

2. Stanniverbindungen.

Alkalien erzeugen einen voluminösen, weissen Niederschlag von Zinnhydroxyd, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Der Zusatz einer grossen Menge Alkali verursacht die Bildung eines krystallinischen Niederschlags von Alkalistannat, löslich in Wasser.

Ammoniak fällt weisses Zinnhydroxyd, löslich in Säuren und in concentrirter Ammoniakflüssigkeit.

Alkalicarbonate fällen unter Kohlensäureentwicklung weisses Zinnhydroxyd, wenig löslich im Ueberschuss des Reagens.

Alkalibicarbonate: ebenso; der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid, unlöslich in Säuren.

Alkalisulfide: gelbes Zinnsulfid, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Ferrocyankalium: weisser, gelatinöser Niederschlag, unlöslich in verdünnten Säuren.

Goldchlorid verändert Stannisalzlösungen nicht; bei der geringsten Spur Stannosalz tritt aber Purpurfärbung ein.

Platinchlorid, Palladiumnitrat, Silbernitrat, Quecksilberchlorid fällen nicht.

Vor dem Löthrohre geben die Zinnverbindungen mit Borax und Soda in der Reductionsflamme ein Metallkorn, ohne dass ein Beschlag auf der Kohle entsteht. Zusatz von etwas Cyankalium erleichtert die Reaction.

Mit Borax, sowie mit Phosphorsalz entstehen farblose, durchsichtige Perlen in der reducirenden, wie in der oxydirenden Flamme.

In der Oxydationsflamme geben die Zinnverbindungen auf Kohle einen weissen Beschlag von Zinnoxyd, ganz nahe der Probe.

Zinnoxyd wird grünlichblau gefärbt, wenn es mit Kobaltnitrat erhitzt wird.

Quantitative Bestimmung.

Man wägt das Zinn gewöhnlich als Zinndioxyd (Zinnsäureanhydrid), welches in der Hitze beständig und nach dem Glühen in Säuren unlöslich ist.

In Legirungen bestimmt man das Zinn am besten, indem man eine salpetersaure Lösung der Legirung herstellt, diese zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Salpetersäure aufnimmt, welche die Zinnsäure ungelöst lässt. Diese wird geglüht und gewogen.

Dieser Weg kann nicht eingeschlagen werden, wenn die Legirung Gold, Platin oder Antimon enthält. Erstere Metalle werden von Säuren nicht angegriffen, und Antimon giebt Antimonoxyd, welches dem Zinnoxyd beigemischt bleiben würde.

Eine von Säuren angreifbare, zinnhaltige Substanz wird in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat oder in Königswasser gelöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und mit Salpeter und Potasche gemischt und geglüht. Der Schwefel der Sulfide geht dabei in Kaliumsulfat über, das Zinn, wenigstens zum Theil, in Kaliumstannat. Die Masse wird nach dem Erkalten mit warmem Wasser behandelt, wodurch sie zertheilt wird; alsdann wird alles nach Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird durch ein Gemisch von Wasser und Salpetersäure ausgelaugt, wobei das Zinn als unlösliches Dioxyd zurückbleibt. Wenn dies mit Antimonoxyd vermischt ist, so verfährt man zur Trennung, wie später angegeben wird.

Wenn die Lösung ausser Zinn kein anderes durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall enthält, so genügt es, das gefällte Sulfid im Porcellantiegel durch röstendes Erhitzen in Zinnoxyd überzuführen.

Wenn die zu untersuchende Substanz von Säuren nicht angegriffen wird (wie z. B. natürlicher Zinnstein), so schmilzt man dieselbe nach feinster Zerkleinerung im Silbertiegel mit einem grossen Ueberschuss Kali- oder Natronhydrat. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt; das Filtrat, welches Alkalistannat enthält, wird nach Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, wobei das Zinnoxyd, eventuell zusammen mit Antimonoxyd, zurückbleibt.

Zur Trennung des Zinns von Antimon werden die Metalle zunächst mit Salpetersäure oxydirt und die Lösung wird zur Trockne verdampft, wie vorhin angegeben. Das Gemisch beider Oxyde wird mit einem grossen Ueberschuss an Natronhydrat im Silbertiegel verschmolzen. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel mit Inhalt in Wasser und laugt die Masse aus. Das Natriumstannat löst sich vollständig, das wenig lösliche Natriumantimoniat zum Theil. Man scheidet das gelöste Antimoniat durch Zusatz von $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit an starkem Alkohol von 0·830 Vol.-Gew. vollständig aus. Nach 24 Stunden decantirt man und bringt das Natriumantimoniat auf ein Filter, wo es mit Weingeist ($\frac{2}{3}$ Wasser, $\frac{1}{3}$ Alkohol) ausgewaschen wird. Die Filtrate werden zusammen zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Salpetersäure versetzt und verdampft. Der mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugte Rückstand ist reines

Zinnoxyd. Man kann auch das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und daraus mit Schwefelwasserstoff Zinnsulfid fällen (H. ROSE).

Nach einem anderen, von LEVOL (202) angegebenen Verfahren bringt man die Zinn-Antimonlegirung mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat in Lösung und taucht in diese einen Zinkstab, wodurch Zinn und Antimon als grauer Metallschwamm gefällt werden. Nach sorgfältigem Auswaschen erhitzt man die Metalle mit Salzsäure, welche nur das Zinn löst und das Antimon unverändert lässt. Aus der sauren Zinnlösung wird mit Schwefelwasserstoff Zinnsulfid gefällt, welches getrocknet und durch oxydirendes Erhitzen im gewogenen Tiegel in Zinnoxyd übergeführt wird.

Die Trennung des Zinns von Arsen erscheint einfach, da concentrirte Salpetersäure das Zinn zu unlöslichem Zinnoxyd, das Arsen zu löslicher Arsensäure oxydirt. Indessen bleibt immer viel Arsensäure bei dem Zinnoxyd und kann von diesem durch Auswaschen nicht getrennt werden. H. ROSE giebt zur Scheidung folgenden Weg an. Man oxydirt die Substanz mit Salpetersäure, dampft das Produkt nach erneutem Zusatz von Salpetersäure im Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne, trocknet dann noch bei 100°, bis kein Gewichtsverlust mehr bemerklich ist. Von dem Rückstande wird ein abgewogener Theil in einer Kugelröhre in trocknem Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Es entweichen Schwefel und Schwefelarsen, welche Stoffe man möglichst in Ammoniakflüssigkeit treibt, welche in einer U-Röhre enthalten ist. Ein Theil bleibt als Sublimat in der Kugelröhre. Man schneidet diesen Theil der Röhre ab und bringt ihn in erwärmte Kalilauge, welche das Sublimat leicht löst. Man vereinigt die Lösung mit der ammoniakalischen Flüssigkeit aus der U-Röhre, verjagt das Ammoniak aus der Flüssigkeit, säuert mit Salzsäure an und bewirkt durch Zusatz von Kaliumchlorat und Erwärmen die Oxydation des Schwefelarsens. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Lösung fällt man die Arsensäure als arsensaures Ammonium-Magnesium. Der Rückstand in der Kugel ist Schwefelzinn, aber nicht reines Zinnsulfür, weshalb man es im Porcellantiegel mit Salpetersäure anfeuchtet und durch Rösten in Zinndioxyd überführt.

Nach BUNSEN (203) trennt man Arsen- und Zinnsulfid von einander durch Behandlung mit Kaliumbisulfitlösung, welche Schwefelarsen auflöst. Da das unlösliche Schwefelzinn beim Auswaschen mit Wasser leicht durchs Filter geht, so muss man mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen und diese dann durch eine Lösung von Ammoniumacetat verdrängen. Das Zinnsulfid wird dann durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Zinns benutzt man Stannosalzlösungen. Nach LENSSEN (204) lässt sich eine alkalische Zinnchlorürlösung mit Jodlösung genau titriren. Man stellt jene her, indem man die Zinnlösung in eine concentrirte Lösung von 1 Thl. Natrium-Kaliumtartrat und 3 Thln. Natriumcarbonat giesst. Man setzt Stärkelösung zu und titrirt mit Jodlösung.

Nach einem anderen Verfahren kann man Stannosalzlösungen mit titrirten Lösungen von Kupferchlorid oder von Eisenchlorid bestimmen. Es wird dabei das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt. Man setzt der Zinnchlorürlösung so lange Eisenchloridlösung zu, bis dauernd eine leicht braune Färbung eintritt. Metallisches Zinn kann direkt in chlorürfreier, salzsaurer Eisenchloridlösung gelöst werden. In der verdünnten Lösung wird das entstandene Eisenchlorür durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt [LÖWENTHAL (203), STROMEYER (206), PELLET und ALLART (207)]. RUD. BIEDERMANN.

Zirkonium.*) Nach Angaben von KLAPROTH, welche aus dem Jahre 1797 stammen (1), soll ROMÈ DE L'ISLE einer besonderen Steinart Erwähnung gethan haben, welche den Namen »Jargon de Ceylan« führte und von Mineralogen und Schriftstellern den verschiedenartigsten Edelsteinen, wie Saphir, Topas, Rubin, Diamant, Hyacinth u. a. m. untergeordnet wurde. Diesem »Jargon« hat B. C. R. WERNER in seinem Mineralsystem den Namen »Zirkon« *(Silex Zirkonius)* beigelegt und eine eigene Stelle eingeräumt. KLAPROTH (l. c.) hat dieses Mineral zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht, welche zu der Schlussfolgerung führten, dass in demselben eine bisher ungekannte, selbstständige, einfache Erde, die Zirkonerde *(terra circonia)*, enthalten sei; in einer weiteren Abhandlung, welche sich mit der chemischen Beschaffenheit des *Hyacinthes* von Ceylon beschäftigt, bezeichnet KLAPROTH (1) den Zirkon und Hyacinth als zwei Gattungen eines eigenthümlichen Steingeschlechtes und glaubt den Namen Zirkonerde mit Hyacintherde vertauschen zu müssen, da dem Hyacinth als einem weit älteren, länger bekannten und auch höher geachteten Edelsteine der Vorzug, diesem Steingeschlechte den Namen geben zu dürfen, gelassen werden müsse. SVANBERG (3) war der Ansicht, dass die Zirkonerde keine einfache Erde sei, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen bestehe, von denen er eine als »Norerde« bezeichnete; zu dieser Annahme fühlte er sich durch das specifische Gewicht der Zirkone, welches zwischen 4·07 und 4·60 schwankte, sowie durch das eigenthümliche Verhalten der Erde gegen Oxalsäure und Kaliumsulfat veranlasst. Die grosse Aehnlichkeit, welche PFAFF (56) zwischen Zirkonsäure und Titansäure herausfand, erregte in diesem Forscher Zweifel, ob in beiden Körpern wesentlich verschiedene Substanzen vorlägen; nach seinen Erfahrungen fehlte es an ganz bestimmten Unterscheidungszeichen. Auch K. A. SJOEGREN (9) glaubte noch eine der Zirkonerde ähnliche Erde in dem Katapleiit aufgefunden zu haben; für die Existenz der Norerde vermochte er jedoch keine Beweise zu erbringen. BERLIN (11), welcher die Erden aus dem Katapleiite mit der Zirkonerde aus den Zirkonen von Frederikswaern, Expailly, vom Ural und aus Ostindien, sowie mit den Hyacinthen von Ceylon verglich,

1) Beiträge zur Kenntniss der Mineralkörper Bd. 1, pag. 204. 2) POGG. Ann. 80, pag. 118. 1825. 3) Dieselben 65, pag. 317; Ann. Chem. und Pharm. 56, pag. 223; Oefersight of R. V. Akad. Foerhandl. 1845, pag. 37. 4) POGG. Ann. 80, pag. 127. 5) Journ. f. pr. Chem. 95, pag. 127. 6) Dasselbe 97, pag. 326. 7) Ann. Chem. u. Pharm. 181, pag. 234. 8) Quantitative Analyse (Stuttgart 1891), pag. 174. 9) POGG. Ann. 1852, Ergänzung 3, pag. 469; Journ. f. pr. Chem. 55, pag. 298. 10) Sitzungsber. der Acad. d. Wissenschaften in Berlin 1886, pag. 446. 11) Journ. f. pr. Chem. 58, pag. 145. 12) Dasselbe 97, pag. 328. 13) Dasselbe 31, pag. 75. 14) Dasselbe 45, pag. 477. 15) Dasselbe 97, pag. 331. 16) Jahresber. 1868, pag. 52. 17) Derselbe 1868, pag. 978. 18) Derselbe 1869, pag. 915. 19) Derselbe 1869, pag. 913. 20) Derselbe 1870, pag. 1277. 21) Derselbe 1870, pag. 328. 22) Compt. rend. 61, pag. 110. 23) Journ. f. pr. Chem. (2) 2, pag. 206. 24) Journ. f. pr. Chem. (2) 4, pag. 307. 25) Jahresber. 1871, pag. 169. 26) Chem. News 23, pag. 78. 27) Jahresber. 1871, pag. 322 u. Ann. Chem. u. Pharm. 159, pag. 36. 28) Jahresber. 1875, pag. 1205. 29) Derselbe 1875, pag. 1230. 30) Journ. f. pr. Chem. 11, pag. 220, 249; Jahresber. 1875, pag. 219. 31) A. W. HOFMANN, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, Braunschweig 1875, erste Hälfte, pag. 1016. 32) Jahrbuch für Mineralogie 1877, pag. 97. 33) Dasselbe 1877, pag. 203. 34) Dasselbe 1877, pag. 944. 35) Jahresber. 1877, pag. 1318. 36) Jahrbuch f. Mineralogie 1878, pag. 410. 37) Dasselbe 1879, pag. 368. 38) Zeitschr. f. Krystallographie 4, pag. 398. 39) Arch. ph. nat. (3) 4, pag. 261. 40) Jahresber. 1883, pag. 1839. 41) Jahresber. 1883, pag. 1840. 42) Derselbe 1884, pag. 1594.

fand, dass sie alle sich gegen Oxalsäure ähnlich verhielten, ihm gelang es nicht, die Zirkonerde in verschiedene Erden zu zerlegen, indessen aber sprach auch er sich nicht bestimmt gegen die Existenz der Norerde aus. Erst mit den Arbeiten von R. HERMANN (12) kam Klarheit in diese Streitfrage: In seiner umfangreichen Abhandlung »Existirt die Norerde oder nicht« bewies er, dass die Schwankungen der specifischen Gewichte der Zirkone theils von einem verschiedenen Gehalte an Kieselerde, wie beim Auerbachit, theils von ihrem verschiedenen pyrischen Zustande (siehe später unter Zirkon) bewirkt würden, und dass darum kein Grund vorläge, das Vorhandensein einer besonderen Erde, der Norerde, annehmen zu müssen. Zu denselben Ergebnissen führten auch die Untersuchungen von MARIGNAC (57). Die Entdeckung eines neuen eigenthümlichen Elementes in der Zirkonerde seitens SORBY, welcher dieses »*Jargonium*« nannte, ist von diesem selbst als unrichtig erkannt worden, nachdem er spektroskopisch gefunden hatte, dass in den Zirkonen Uran vorkommt, welches bereits in einer Menge von $\frac{1}{800000}$ Grm. ein Spectrum erzeugen könne (58) [cf. auch HANNAY (59)].

Das Metall Zirkonium ist im Jahre 1825 von BERZELIUS aus der Zirkonerde isolirt worden. — Siehe auch E. VON MEYER (222).

Vorkommen des Zirkoniums.

Das Zirkonium kommt in der Natur niemals gediegen vor, sondern immer als Zirkoniumoxyd und in Verbindungen desselben in seltenen Mineralien, zum Theil als wesentlicher Bestandtheil der letzteren, zum Theil auch in mehr oder minder kleinen Quantitäten denselben beigemengt.

In erster Reihe ist das Zirkonium in Zirkonerdesilikaten (siehe dort), wie im Zirkon, Hyacinth, Auerbachit, Malakon, Ostranit, Tachyaphalit, Eukolit, Oerstedit, Wöhlerit anzutreffen; als Zirkonsäure findet es sich im Polymignyt von BERZELIUS mit 14·14%, im Mengit von ROSE, im Koppit vom Kaiserstuhl, welcher nach BAILEY (73) 3·39% Zirkonsäure enthält; ferner bestehen die den Azorit von der Insel S. Miguel begleitenden Krystalle nach HAYES hauptsächlich aus Niobsäure und Zirkonsäure (74); kleine Quantitäten von Zirkonsäure sind gewöhnlich in den Columbiten (75) enthalten, im Samarskit sind davon nach Analysen von

43) Zeitschr. f. Krystallographie 8, pag. 52. 44) Jahresber. 1884, pag. 1916. 45) Derselbe 1884, pag. 1923. 46) Derselbe 1884, pag. 2005. 47) Derselbe 1884, pag. 2012. 48) Derselbe 1885, pag. 51 ff. 49) Derselbe 1885, pag. 332. 50) Compt. rend. 100, pag. 740. 51) Monatshefte für Chemie 6, pag. 899; Jahresber. 1885, pag. 2167. 52) Jahresber. 1886, pag. 2240; Zeitschr. f. Krystallographie 12, pag. 50. 53) Mineral. Mittheil. (2) 7, pag. 181, 423. 54) Compt. rend. 102, pag. 1422. 55) Journ. f. pr. Chem. 35, pag. 393. 56) SCHWEIGGER's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 21, pag. 253. 1817. 57) Ann. Chem. u. Pharm. 116, pag. 361; Ann. de Chim. et de Phys. (3) 60, pag. 257. 58) Ber. d. D. chem. Ges. 2, pag. 127, 193; 3, pag. 147. 59) Dieselben 6, pag. 571. 60) Instit. 1865, pag. 226; Bull. soc. chim. (2) 5, pag. 212; N. Arch. ph. nat. 24, pag. 376; Ann. Chem. u. Pharm. 136, pag. 349; Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 171; Phil. Mag. (4) 30, pag. 257. 61) Compt. rend. 61, pag. 175. 62) Ber. d. D. chem. Ges. Bd. 3, pag. 58. 63) Compt. rend. 116, pag. 1223. 64) Chem. News 61, pag. 183. 65) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 2664. 66) POGG. Ann. 79, pag. 81. 67) Ann. Chem. u. Pharm. 169, pag. 391. 68) Ber. d. D. chem. Ges. 16, pag. 1592. 69) Chem. News 60, pag. 32. 70) Grundzüge der theoretischen Chemie (Leipzig 1890), pag. 53. 71) Mém. sur la détermination des londeux d'onde etc. 1868. 72) POGG. Ann. 133, pag. 493. 73) Ann. Chem. u. Pharm. 232, pag. 357. 74) NAUMANN, Elemente d. Mineralogie (Leipzig 1877), pag. 682. 75) Daselbst, pag. 684. 76) Americ. J. science (Sill.) (3) 44, pag. 381, 389. 77) Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 888. 78) Lehrb. d. angew. Optik in der

FINKENER und STEPHANS 4⅝; nachgewiesen wurde Zirkonsäure auch im Cyrtolith von S. L. PENFIELD (76). —

Zirkoniummetall.

Das Zirkonium kann in drei allotropen Modifikationen, 1. in amorphem Zustande, 2. krystallinisch und 3. graphitartig erhalten werden.

1. Amorph, als schwarzes, kohleartiges Pulver ist es zuerst von BERZELIUS in der Weise dargestellt worden, dass Kalium-Zirkoniumfluorür durch Kalium zerlegt wurde (2). Nach PHIPSON (61) wird Zirkonerde durch schmelzendes Magnesium ebenso leicht wie Kieselsäure oder Borsäure reducirt; das durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von der Magnesia befreite, amorphe Zirkonium ist ein sammetschwarzes Pulver. BAILEY (197, 198) modificirte das Verfahren von PHIPSON in der Weise, dass er statt des Magnesiumstaubes Magnesiumblech anwandte. Dieses zeigte sich nach dem Erhitzen mit Zirkonerde ganz von Zirkonium durchsetzt; nach Beendigung der Reaction wurde das Blech von dem anhaftenden Zirkonerdepulver befreit und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, worauf der Rückstand ganz reines Zirkonium als schwarzes Pulver enthielt. WARREN (64) reducirte Zirkon mittelst mit Asbestpapier umhüllten Magnesiums. Ebenso suchte C. WINKLER (65) zu amorphem Zirkonium durch Reduction von Zirkoniumdioxyd und Magnesium zu gelangen.

2. Das krystallisirte Zirkonium ist zuerst von TROOST (22, 60) erhalten worden; derselbe leitete gasförmiges Zirkoniumchlorid über Natrium, welches in einer Porcellanröhre erhitzt wurde, oder er erhitzte in einem Tiegel das Doppelsalz von Zirkoniumchlorid und Natriumchlorid mit Natrium oder mit Natrium und Zink oder mit Magnesium.

Die Analyse des so erhaltenen Zirkoniums ergab nach TROOST: auf 541 Milligrm. 722 Milligrm. Zirkonerde, — die Rechnung verlangt 733 Milligrm. für den vollkommen reinen Körper — ausserdem 13 Milligrm. Thonerde und 7 Milligrm. Kieselsäure. Also

Zirkonerde	722 Milligrm.	oder	Zirkonium	533 Milligrm.
Thonerde	13 „	„	Aluminium	7 „
Kieselsäure	7 „	„	Silicium	3 „

FRANZ (62) mischte das Fluordoppelsalz $3KFl + ZrFl_4$ mit dem zweifachen Gewicht von klein geschnittenem Aluminium auf das innigste und glühte in einem aus Gasretortenkohle bestehenden Tiegel vier Stunden lang bei Kupferschmelztemperatur. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels fanden sich in dem Aluminiumregulus parallel zu einander geordnete Blättchen von metallischem Zirkonium, welche oft sehr gross, aber ungemein dünn, stark glänzend

Chemie (Braunschweig 1886), pag. 252. 79) Ber. d. D. chem. Ges. 5, pag. 1006. 80) Compt. rend. 110, pag. 1038. 81) POGG. Ann. 59, pag. 481. 82) Monatshefte f. Chemie 6, pag. 335, 83) Ann. de Chim. et de Phys. 60, pag. 260. 84) Ann. Chem. u. Pharm. 116, pag. 361. 85) Compt. rend. 45, pag. 821; Ann. Chem. u. Pharm. 105, pag. 213. 86) POGG. Ann. 107, pag. 603. 87) Ann. de Chim. et de Phys. 50, pag. 360; Ann. Chem. u. Pharm. 5, pag. 246; H. ROSE, Handb. d. analyt. Chemie 2, pag. 231, 6. Aufl. 88) Ann. de Chim. et de Phys. 14, pag. 111. 89) Ann. Chem. u. Pharm. 103, pag. 127. 90) Inauguraldissertation 1870 (Göttingen) und Zeitschr. f. Chem. 6, pag. 296. 91) POGG. Ann. 48, pag. 94. Compt. rend. 59, pag. 298; Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 118. 93) Chem. Centralbl. 1889, pag. 533. 94) Ann. Chem. u. Pharm. 116, pag. 361. 95) Compt. rend. 116, pag. 1223. 96) Ber. d. D. chem. Ges. 20, pag. 681. 97) Dieselben 13, pag. 1461. 98) Journ. f. Gasbeleuchtung 1893, pag. 42. 99) Theoretische, praktische u. analytische Chemie, encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie von STOHMANN und BRUNO KERL (Braunschweig 1894) Bd. 5, pag. 618. 100 u. 101) Dasselbe, pag. 620. 102) Ann. phys. 12, pag. 244. 103) DINGLER, polyt. Journ. 189. pag. 119. 104) Dasselbe 191, pag. 252. 105) Dasselbe 193, pag. 433. 106) Dasselbe 194, pag. 519. 107) Bull. soc. chim. 43, pag. 57. 108) Ann. Chem. u. Pharm. 232, pag. 355. 109) Lehrb. d. anorgan. Chemie (Braunschweig 1877), pag. 502. 110) Handbuch der analyt. Chemie (6. Aufl.) 1, pag. 461. 111) Ber. d. D. chem. Ges. 12, pag. 1719. 112) Oefvers. of Vet. Aks. Handl. 1873. 113) Ber. d. D. chem. Ges. 20, pag. 1395. 114) Bull. soc.

und ausserordentlich spröde waren und sich durch mässig verdünnte Chlorwasserstoffsäure von Aluminium trennen liessen. Die Analyse dieser Blättchen ergab im Mittel

98·34 % Zirkonium
1·03 % Aluminium
0·17 % Silicium.

War die Hitize nicht genügend hoch, so hinterblieb das Zirkonium mit mehr Aluminium verunreinigt.

Nach einem Verfahren von MOISSAN (63) wird geschmolzene Zirkonerde leicht im Kohlentiegel reducirt; man findet alsdann unter geschmolzener Zirkonerde einen metallischen Regulus von Zirkonium, welcher weder Kohlenstoff noch Stickstoff enthält, dagegen aber Zirkonerde in verschiedenen Mengen in sich einschliesst. Dieses metallische Zirkonium stellt einen sehr harten Körper dar, der Glas und Rubin ritzt.

Auf elektrolytischem Wege wurde das Metall zuerst von BECQUEREL aus einer sehr concentrirten Lösung von Zirkoniumchlorid, welchem eine kleine Menge Eisen beigemengt sein muss, abgeschieden. Bei der Einwirkung des galvanischen Stromes lagern sich am negativen Pole zunächst stahlgraue, schön-glänzende, viereckige Lamellen ab, welche die Grösse eines halben Millimeters erreichen und eine Verbindung des Zirkoniums mit Eisen darstellen, im weiteren Verlaufe der Reaction treten Krystalle von fast reinem Zirkonium auf, welche beim Liegen an der Luft ein Oxydationsprodukt von blendender Weisse ergeben, während die ersteren Krystalle an der Luft und im Wasser sich unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzen.

Um die krystallinische Verbindung von Zirkonium und Eisen einerseits mit reinem Zirkonium anderseits zu konserviren, muss dieselbe im luftleeren Raum getrocknet und sodann in ein Glasrohr über Kali eingeschmolzen werden, wobei die Krystalle ihren metallischen Glanz beibehalten (178), cf. OSTWALD (230).

3. Graphitartiges Zirkonium wurde bisher nur von TROOST (22) in Form leichter, stahlgrauer Schuppen durch Zersetzung von Zirkonerdenatron bei Kupferschmelzhitze gewonnen.

Eigenschaften.

Seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach hat das Zirkonium am allermeisten Aehnlichkeit mit dem Silicium, dann aber weist es zahlreiche Analogien mit dem Aluminium auf. Das Zirkonium bildet mit Silicium, Titan, Thorium und Zinn eine isomorphe Gruppe [L. MEYER (212)].

Das zuerst von BERZELIUS erhaltene amorphe Zirkonium wird von Wasser nicht oxydirt. Vom Polirstahl lässt es sich zusammendrücken und nimmt dabei

---

chim. 23, pag. 499. 115) Compt. rend. 104, pag. 175. 116) Mittheilungen der grossherzogl. Bad. geolog. Landesanstalt (1894) 3, pag. 77—105. 117) Compt. rend. 102, pag. 1017. 118) Bull. soc. chim. 39, pag. 321. 119) Journ. f. pr. Chem. 31, pag. 83. 120) Elemente d. Mineralogie (Leipzig 1877), pag. 347. 121) Dieselben, pag. 41. 122) Jahresber. 1888, pag. 637. 123) Americ. Journ. Sc. (Sill.) 1894, (3) 48, pag. 212—215. 124) Chem. Centralbl. 1889 (2), pag. 1068. 125) Jahresber. 1881, pag. 1361. 126) Derselbe 1882, pag. 1527. 127) Chem. Centralbl. 1890 (2), pag. 601. 128) Jahresber. 1882, pag. 1557. 129) Chem. Centralbl. 1891 (1), pag. 1085. 130) Dasselbe 1891 (1), pag. 1087. 131) Dasselbe 1892 (1), pag 405. 132) Jahresber. 1860, pag. 756. 133) Derselbe 1851, pag. 768. 154) Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 34 u. Compt. rend. 75, pag. 1819. 135) Compt. rend. 112, pag. 1445. 136) Compt. rend. 46, pag. 766; Ann. Chim. et de Phys. (4) 5, pag. 117. 137) Compt. rend. 107, pag. 1000. 138) Dieselben 94, pag. 812. 139) Ann. de Chim. et de Phys. (4) 5, pag. 109. 140) Compt. rend. 94, pag. 1625. 141) Ann. de Chim. et de Phys. (5) 23, pag. 559. 142) Jahresber. 1881, pag. 7. 143) Compt. rend. 116, pag. 1428. 144) Jahresber. 1888, pag. 637. 145) Ber. d. D. chem. Ges. 10, pag. 295. 146) Dieselben 21, pag. 458 Referate. 147) Compt. rend. 58, pag. 154; Jahresber. 1864, pag. 833. 148) BREITHAUPT, Handbuch der Mineralogie, Bd. 3, pag. 658 u. 661. 149) POGG. Ann. 104, pag. 183. 150) Compt. rend. 75, pag. 1501. 151) Chem. News 25, pag. 305. 152) Jahresber. 1872, pag. 101. 153) Chem. Soc. Journ. 2, pag. 386 u. 415; Chem. Centralbl. 1865, pag. 432. 154) Journ. f. pr.

Metallglanz an, es kann in dünne, glänzende Schuppen zusammengepresst werden, welche in diesem Zustande einen Nichtleiter der Elektricität darstellen [siehe auch L. MEYER (215)].

Es gehört zu denjenigen Elementen, welche nur schwierig aus ihren Oxyden zu reduciren sind (216). Wie fast alle unmittelbar mit Stickstoff sich verbindenden Elemente ist Zirkonium äusserst spröde, strengflüssig und nicht flüchtig (217). Die Atome des Stickstoffs verbinden sich in hoher Weissgluth unter dem Einflusse des elektrischen Funkens mit Zirkonium, wie mit allen Elementen, welche dem Stickstoff in dem nach den Atomgewichten geordneten System der Elemente nahestehen, also auch mit Bor, Silicium, Titan, Vanadin und Chrom (217).

Ueber die Wärmecapacität siehe L. MEYER (218), über die Schmelzpunkte in absoluter Temperatur L. MEYER (219).

Im Wasserstoffstrom und im luftleeren Raum kann Zirkonium, sofern es kein Hydrat enthält, ohne Veränderung bis zum Glühen erhitzt werden; an der Luft entzündet es sich noch weit unter Glühhitze und verglimmt ruhig, aber mit starker Lichterscheinung, zu schneeweisser Zirkonerde. Ist das Zirkonium nicht frei von Hydrat, so entzündet es sich an der Luft ebenfalls vor dem Glühen, es verbrennt mit Explosionserscheinung, wobei die Verbrennungsprodukte umhergeschleudert werden; letzteres findet ebenfalls statt, wenn hydrathaltiges Zirkonium in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas oder im luftleeren Raum erhitzt wird. Mit Kaliumchlorat sorgfältig gemischt, fängt es durch einen starken Schlag Feuer, verbrennt aber ohne Knall. Mit Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat erhitzt, zersetzt es sich erst bei Glühhitze, dabei schmilzt das Salz, wobei sich Zirkonium wenig zu verändern scheint (BERZELIUS).

Mit kohlensauren Alkalien verglimmt es schwach und oxydirt sich dabei vollkommen auf Kosten der Kohlensäure. Wird es im luftleeren Raum geglüht und nach dem Erkalten Luft eingeleitet, so erwärmt es sich, wird es sodann aus dem Gefässe, in dem es geglüht wurde, herausgeschüttet, so entzündet es sich und verbrennt zu Oxyd. [Vergl. auch MAGNUS (66)].

Das Zirkonium wird sehr schwer von concentrirter Chlorwasserstoffsäure angegriffen, selbst beim Kochen nimmt letztere nur langsam davon auf, wobei sich

Chem. 38, pag. 508. 155) Monatshefte f. Chem. 6, pag. 531. 156) Jahresber. 1857, pag. 684. u. 1864, pag. 835. 157) GILBERT's Ann. 63, pag. 379. 158) POGG. Ann. 61, pag. 222. 159) Compt. rend. 117, pag. 790. 160) Ann. Chem. u. Pharm. 137, pag. 34. 161) Dieselben, pag. 238. 162) Bull. soc. chim. 86, pag. 531. 163) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 1143. 164) Jahresber. 1887, pag. 553. 165) Ber. d. D. chem. Ges. 4, pag. 933. 166) Compt. rend. 116, pag. 1228. 167) Quantitative Analyse (Stuttgart 1891), pag. 174. 168) Ann. Chem. u. Pharm. 239, pag. 253. 169) Compt. rend. 104, pag. 111. 170) Ber. d. D. chem. Ges. 14, pag. 2783. 171) LUND's Univ. Arsskift 18. 172) Ber. d. D. chem. Ges. 3, pag. 216. 173) LADENBURG, Handwörterbuch, Bd. 12, pag. 95. 174) Ber. d. D. chem. Ges. 15, pag. 2598. 175) Compt. rend. 113, pag. 81. 176) Anleitung zur qualit. chem. Analyse (Braunschweig 1885), pag. 504. 177) Ann. Chim. et de Phys. (3) 49, pag. 85. 178) Dieselben 48, pag. 348. 1831 (2). 179) Chem. Centralbl. 1893 (1), pag. 123. 180) DINGLER, polyt. Journ. 261, pag. 527. 181) LADENBURG, Handwörterb. Bd. 6, pag. 396. 182) DINGLER, polyt. Journ. 274, pag. 571. 183) Dasselbe 273, pag. 95. 184) Dasselbe 267, pag. 218. 185) Dasselbe 269, pag. 368. 186) Dasselbe 271, pag. 42. 187) Journ. f. pr. Chem. 97, pag. 330. 188) Dasselbe Bd. 97, pag. 323. 189) Dasselbe, pag. 327. 190) Compt. rend. 73, pag. 563. 191) Dieses Handwörterbuch Bd. 12, pag. 71. 192) Journ. f. pr. Chem., Bd. 97, pag. 339. 193) Ber. d. D. chem. Ges. Ref. Bd. 20, pag. 406. 194) Dieselben 21, pag. 210 u. 765. 195) Dieselben, Bd. 27, pag. 815. 196) Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse

Wasserstoff entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure und Königswasser greifen Zirkonium beim Kochen nur sehr schwer an. Fluorwasserstoffsäure löst es ohne Hilfe von Wärme unter Entwicklung von Wasserstoff. Von Kali wird Zirkonium nicht verändert.

Das von TROOST erhaltene krystallinische Zirkonium ist eine sehr harte und sehr glänzende Substanz, welche dem Antimon seiner Farbe und seinem Glanze nach ähnelt; die Krystallform ist die eines schiefen, symmetrischen Prismas.

Das krystallisirte Zirkonium widersteht dem Einflusse des Sauerstoffes bei Rothgluth, bei Weissgluth bedeckt es sich mit einer dünnen irisirenden Oxydschicht, welche den Rest des Metalles vor weiterer Einwirkung schützt; es verbrennt nur in der Löthrohrflamme zu einem Gase.

Aetzkali wird beim Schmelzen durch Zirkonium zersetzt unter Bildung von Oxyd und Entwicklung von Wasserstoff.

Kaliumchlorat und Nitrat wirken beim Schmelzen auf krystallinisches Zirkonium nicht ein.

Wird Zirkonium mit Kieselsäure zur Rothgluth erhitzt, so entsteht Zirkonerde und amorphes Silicium.

Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure greifen das Metall in der Kälte nicht an, dagegen beginnt die Einwirkung in der Wärme, und wenn die Säuren concentrirter werden. Ebenso wirkt Königswasser in der Kälte nur sehr langsam, dagegen reagirt es erwärmt sehr heftig. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wird bei Rothgluth durch Zirkonium zersetzt; es bildet sich dabei dasselbe Chlorür, das durch Chlor entsteht. Nur Fluorwasserstoffsäure löst Zirkonium selbst in verdünntem Zustande bereits in der Kälte sehr energisch.

Das metallische Zirkonium ist nach WILLGEROTH (55) ein ausgezeichneter Halogenüberträger. — Die Dichte desselben beträgt nach TROOST 4·15; sie ist völlig gleich der der Zirkonerde; nach MOISSAN (63) ist sie 4·25, vergl. auch DONATH und MAYRHOFER (68). W. G. MIXTER und E. S. DANA (67) fanden die specifische Wärme des Zirkoniums vermittelst des BUNSEN'schen Eiscalorimeters zu 0·6666 und die Atomwärme zu 2·986 [cf. L. MEYER (213, 214)].

(Berlin 1892), pag. 121. 197) Chem. News 60, pag. 6. 198) FRESENIUS, Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, pag. 745. 199) Dieselbe, Bd. 30, pag. 156. 200) Dieselbe 4, pag. 417. 201) Chemiker-Zeitung, Bd. 15 (1891), pag. 328. 202) Dieselbe 13, pag. 73. 203) Americ. Chem. Journ. 11, pag. 26. 204) Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 29, pag. 454. 205) Lehrbuch der Chemie, Ausgabe 1843—48; Bd. 3, pag. 479. 206) Zeitschrift f. analyt. Chem. 28, pag. 699. 207) Dieselbe, Bd. 4, pag. 417. 208) Compt. rend. 59, pag. 301. 209) Zeitschrift f. analyt. Chem. 19, pag. 479. 210) Dieselbe, Bd. 26, pag. 275. 211) FRESENIUS, Anleit. zur qualitat. Analyse (Braunschweig 1894), pag. 148. 212) Grundzüge der theoretischen Chemie (Leipzig 1890, pag. 18. 213) Dieselben, pag. 21. 214) Die modernen Theorien der Chemie (Breslau 1883), pag. 91. 215) Dieselben, pag. 553 u. 168. 216) Dieselben, pag. 585. 217) Dieselben, pag. 583 u. 145. 218) Dieselben, pag. 107. 219) Grundzüge der theoretischen Chemie, pag. 108. 220) Chem. Soc. Journ. 1870, vol. 8, pag. 109. 221) Die modernen Theorien der Chemie, pag. 162. 222) Geschichte der Chemie (Leipzig 1895), pag. 155 u. 348. 223) Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, pag. 164. 224) Ann. Chem. u. Pharm. 132, pag. 29. 225) Jahresber. f. Chem. 1868, pag. 276. 226) Moderne Theorien der Chemie, pag. 122. 227) Dieselben, pag. 56. 228) Dieselben, pag. 363. 229) Ann. de Chem. u. Pharm. 1871, 8. Suppl.-Bd., pag. 133 ff. 230) OSTWALD, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig 1894, pag. 465 u. a. a. O. 531) REGNAULT-STRECKER's kurzes Lehrb. d. anorgan. Chemie von WISLICENUS, Braunschweig 1877, pag. 502. 232) Americ. Journ. Soc. (Sill) 1894 (3) 48, pag. 212—215. 233) Americ. Chem. Soc. Journ. 16, pag. 469.

Die Densitätszahl für Zirkonium fand GROSHANS (48) auf Grundlage seines Gesetzes der Densitätszahlen zu 9. —

Das molekulare Brechungsvermögen des Zirkoniums beträgt $\frac{n_2 - 1}{d} = 0{\cdot}000854$ [A. SCHRAUF (72)].

Nach GLADSTONE ist der angenommene Werth des Refractionsäquivalentes des Zirkoniums für die Linie A im Roth des Sonnenspectrums = 22·3 [(220) und LOTHAR MEYER (221).]

Atomgewicht. BERZELIUS (2), HERMANN und WEIBULL fanden das Atomgewicht zu 89·5, MARIGNAC (57) bestimmte es zu 90·5, wofür er jedoch die Zahl 90 setzte, RAMMELSBERG (10) ermittelte es zu 89·5, BAILEY (197, 198) fand als Mittel einer Reihe von Bestimmungen die Zahl 90·401. Letzterer verwandelte das Sulfat durch Glühen in das Oxyd. LOTHAR MEYER (70) giebt in seiner Tabelle »Ueber die Ordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte« die Zahl 90·4 an. H. CLARKE (142) hat aus allen ihm bekannt gewordenen Bestimmungen den Durchschnittswerth berechnet und so folgende Zahlen erhalten:

89·367 (auf H = 1 bezogen)
89·537 (auf O = 16 bezogen)

[cf. VAN DER PLAATS (210)].

Valenz. Das Zirkonium ist in seinen Verbindungen vierwerthig; Körper, welche für die Zweiwerthigkeit sprechen sollen, sind mit Sicherheit nicht bekannt. [Vergl. auch (77)].

Optisches Verhalten. Vom Zirkonium ist nur ein Funkenspectrum bekannt, von dessen 26 Linien von 6344 im Orange bis 4119 im Violett nach THALÉN (71) [vergl. auch GAENGE (78)] folgende die hellsten sind:

Orange	Blau
6141	4815
6127	4771
	4739
	4710
	4687.

Aus der Vergleichung der durch den elektrischen Funken in Zweifach-Chlorkohlenstoffdampf erzeugten Spectren des Kohlenstoffs, Bors, Lithiums, Titans und Zirkoniums kommen L. TROOST und HAUTEFEUILLE (25) zu folgenden Schlüssen: Vom Kohlenstoff zum Zirkonium nimmt die Ausdehnung des Spectrums im brechbareren Theil zu, während der Anfang der Spectren ziemlich unverändert bleibt; jedes dieser Spectren besitzt drei Maxima der Lichtstärke, durch helle, nicht immer auflösbare Liniengruppen gebildet. Diese Maxima verschieben sich bei jenen Stoffen in der genannten Reihenfolge immermehr nach dem violetten Ende; das letzte Maximum liegt für Kohlenstoff bei G, für Zirkonium im Ultraviolett.

Ueber die ultravioletten Absorptionsspectren des Zirkoniums siehe SORET (39).

Zirkonium und Wasserstoff.

Verbindungen des Zirkoniums mit Wasserstoff sind von Cl. WINKLER (65) auf folgende Weise dargestellt worden:

1. Wird ein inniges Gemenge von 122 Gew.-Thln. (1 Mol.) Zirkonsäure mit 48 Gew.-Thln. Magnesium (2 At.) im Wasserstoffstrom bis zur Rothglühhitze erhitzt, so entsteht eine schwarze, abfärbende und leicht entzündliche Masse;

dem Verglimmen dieser Substanz geht deutlich wahrnehmbar das Auftreten einer Wasserstoffflamme voraus, ähnlich wie es bei Silicium und Titan der Fall ist.

2. Wendet man ein fein zerriebenes Gemisch von 122 Gew.-Thln. Zirkonoxyd (1 Mol.) und 96 Gew.-Thln. Magnesium (4 At.) an und erhitzt dieses in einer Röhre von strengflüssigem Kaliglas unter Ueberleiten von Wasserstoffgas eine halbe Stunde lang zum vollen Rothglühen, so entwickelt das resultirende, schwarze Pulver, wenn es mit Chlorwasserstoffsäure tropfenweise begossen wird, ein unangenehm riechendes Gas, welches mit farbloser, nicht leuchtender, rauchfreier Flamme brennt, in Silberlösung einen theils dunkelfarbigen, theils graugelben Niederschlag erzeugt, und welchem seinem Verhalten nach eine geringe Menge von gasförmigem Zirkonwasserstoff anhaftet. WINKLER hielt dieses Pulver zunächst für $Zr_3H_3O_4$, welche Formel die Analyse zu bestätigen schien (65). Später aber erkannte er (77), dass die Verbindung ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2, mit unverändert gebliebenem Zirkoniumdioxyd bezw. Zirkoniummonoxyd war.

Das schwarze Pulver wird von Säuren selbst in der Wärme gar nicht angegriffen, entwickelt dagegen mit Kalilauge langsam, beim Erwärmen lebhaft Wasserstoff, ohne dass dabei Zirkonium in Lösung geht, oder dass das Aeussere des Körpers sich ändert; es entzündet sich bei gelindem Erhitzen und verglimmt zu Zirkoniumdioxyd; vor dem Verglimmen kann die Erscheinung einer nicht leuchtenden Wasserstoffflamme beobachtet werden, die sich rasch über die ganze Substanz ausbreitet und eben so rasch verschwindet.

Nach erfolgter Erhitzung unter Luftabschluss ist das wieder erkaltete Pulver so empfindlich, dass es, wenn es aus dem Gefässe ausgeschüttet wird, beim Fallenlassen an der Luft einen glänzenden Funkenregen erzeugt.

Zirkonium und Sauerstoff.

1. Zirkoniummonoxyd, ZrO. Die Existenz dieses Körpers steht noch nicht mit Sicherheit fest [Cl. WINKLER (77)].

2. Zirkoniumdioxyd, Zirkoniumoxyd, Zirkonsäureanhydrid, Zirkonerde, ZrO_2. BERZELIUS hatte der Zirkonerde die Formel Zr_2O_3 zugeschrieben auf Grund der Untersuchungen, welche er über die Fluordoppelsalze angestellt hatte. M. HERMANN (13) schloss sich dieser Ansicht an, während von anderen Chemikern, wie GMELIN, die Formel ZrO beibehalten wurde. DEVILLE und TROOST sind die ersten gewesen, welche der Zirkonerde die Formel ZrO_2 gegeben haben (85), sie sind zu dieser Annahme durch die Bestimmung der Dampfdichte des Zirkoniumchlorids (s. dort) gebracht worden, nach der dem letzteren die Zusammensetzung $ZrCl_4$ zukomme. G. ROSE (86) hat diese Ansicht durch weitere Untersuchungen bestätigt, ebenso MARIGNAC, welcher die Isomorphie der Zirkoniumfluoride mit den Fluoriden des Siliciums, Titans und Zinns nachwies (165, 224). Die Formel ZrO_2 findet auch in der specifischen Wärme des Zirkoniums ihre Bestätigung [MIXTER und DANA (67)]. Siehe auch »Ueber die Regelmässigkeit in der Zusammensetzung der Oxyde« [MENDELEJEFF (228, 229)].

Das Dioxyd kommt in zwei Modifikationen vor, 1. krystallinisch und 2. amorph.

1. Bildung der krystallinischen Zirkonsäure. Nach RAMMELSBERG geht die amorphe Zirkonsäure durch Glühen in den krystallinischen Zustand über (79). Bei Rothgluthhitze wirkt gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter einem Druck von 3 Atmosphären auf amorphe Zirkonsäure in der Weise ein, dass sich letztere in

rhombische Tafeln umwandelt [HAUTEFEUILLE und PERREY (80)]. Beim Erhitzen von feingepulvertem Zirkon mit dem 4fachen seines Gewichtes Kaliumcarbonat während 1½ Stunden einerseits, anderseits mit Natriumcarbonat auf die Dauer einer Viertelstunde, erhält man in beiden Fällen krystallisirte Zirkonerde [OUVRARD (135)]. Erhitzt man Zirkoniumkaliumphosphat bis zur Verflüchtigung der Phosphorsäure und des Kalis, so erhält man Zirkonerde in quadratischen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden vom spec. Gew. 5·726 bei 17°. [TROOST und OUVRARD]. Die Krystalle, in denen sich amorphe Zirkonerde aus einer Phosphorsalzperle abscheidet, sind nach G. WUNDER (25) würfelähnliche Combinationen von ∞P und 0P des quadratischen Systems; sie gleichen in ihrem Aeussern vollkommen denen von Titansäure und Zinnoxyd. ST. CLAIRE DEVILLE und CARON (139) lassen Borsäure auf Zirkoniumfluorid bei sehr hoher Temperatur im Kohletiegel einwirken; es erscheinen kleine, gelbliche Krystalle von Zirkonerde, die regelmässig gruppirt, dendritisch gestaltet und dem Chlorammoniumsalz sehr ähnlich sind. Geschmolzene Potasche hat keinen Einfluss auf diese, sie werden nur von Kaliumbisulfat gelöst, unter Bildung des unlöslichen Doppelsalzes, des für Zirkonium so charakteristischen Zirkoniumkaliumsulfats. — Nach A. KNOP (27) krystallisirt Zirkonsäure, nachdem sie mit Borax geschmolzen ist, in sehr schönen, ausgebildeten und verhältnissmässig grossen, wasserhellen und flächenreichen Krystallen, welche rhombische Combinationen zeigen, die dem Brookit eigenthümlich sind; deutlich erkennbar sind ein Hauptprisma, ein der Hauptaxe paralleles Pinakoid und zwei Domen. Die Krystalle besitzen das spec. Gew. 5·42. In der Richtung zum normalen Pinakoid zeigt sich eine ausgezeichnete farbige Polarisation. — Durchsichtige, dendritische, fette, glasglänzende, Krystalle, welche Glas ritzen und von Schwefelsäure nicht angegriffen werden, entstehen, wenn Zirkonerde der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 360 Ampère und 70 Volt ausgesetzt wird [MOISSAN (95)].

2. Die amorphe Zirkonerde bildet sich, wenn Zirkonium an der Luft oder im Sauerstoffstrom verbrannt wird [BERZELIUS (2)], ferner wenn Zirkonerdehydrat oder verschiedene Zirkonerdesalze flüchtiger oder zersetzlicher Säuren geglüht werden. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der amorphen Zirkonerde dient gewöhnlich der Zirkon, seltener der Eudialyt, [RAMMELSERG (10), ROERDAM (93)], der Katapleiït und auch der Wöhlerit [HERMANN (5)] und zwar sind folgende Methoden zu erwähnen, die zur Gewinnung reiner Zirkonerde führen:

1. Um den Zirkon aufschliessen zu können, muss derselbe auf das feinste pulvrisirt werden; man sucht dieses dadurch zu erreichen, dass man den glühend gemachten Zirkon in kaltes Wasser wirft. LINNEMANN (82), welcher beobachtet hatte, dass die Zirkonkrystalle von unzähligen feinen Rissen durchsetzt sind, liess die Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure auf erstere einwirken, wodurch er erreichte, dass die Krystalle matt wurden und zu einer groben Masse zerfielen, welche ohne Mühe zu dem feinsten Pulver verarbeitet werden konnte. Er entfernte aus dem feingepulverten Zirkon zunächst die Silicate dadurch, dass er mehrere Tage hindurch gasförmige Fluorwasserstoffsäure auf ersteren einwirken liess, wodurch die Silicate in Lösung gebracht wurden. Um die krystallinische Grundmasse des Zirkons aufzuschliessen (s. später) empfiehlt LINNEMANN ein Gemenge von 100 Grm. Natronhydrat und 10 Grm. Fluorkalium auf 25 Grm. Zirkon; die anfangs entstehenden Fluormetalle und Kieselfluornatrium werden durch das schmelzende Natronhydrat in kieselsaures Natron und Metalloxyde umgewandelt. Der in Wasser unlösliche Theil der Schmelze wird durch Dekantation gewaschen und zur Abscheidung der Kieselsäure wiederholt mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft. Zur Aufschliessung des Zirkons verfährt SCHEERER (81) wie folgt: Der Zirkon wird mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze in Wasser gebracht: in der Lösung befindet

sich alsdann kiesel- und kohlensaures Natron, während sich ein weisses, sandartiges Pulver, welches eine krystallisirte Verbindung der Zirkonerde mit dem Natron darstellt, abscheidet. Diese wird von der darüber befindlichen Lösung getrennt und nicht allzulange mit Wasser ausgewaschen, sodann mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf sich die Masse unter starkem Aufschwellen, aber ohne Gasentwicklung erhitzt. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine klare Lösung, aus der man durch Fällung mittelst Ammoniaks und nach dem Auswaschen völlig reines, schneeweisses Zirkonerdehydrat abscheiden kann [s. auch HERMANN (15)].

FRANZ (62) schliesst den amerikanischen Zirkon mit saurem, schwefligsaurem Kali auf; nach oftmaligem Auslaugen der feingepulverten Schmelze mit kochendem Wasser, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, bleibt sehr reine, basisch schwefelsaure Zirkonerde im Rückstande. Es ist dies die sechstel schwefelsaure Zirkonerde von HERMANN, $3ZrO_2SO_3$, die in kochendem Wasser völlig unlöslich ist; dieses Sulfat wird in kleinen Portionen in schmelzendes Aetznatron eingetragen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die rückständige Zirkonerde in heisser, concentrirter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und sodann als Zirkonerdehydrat mittelst Ammoniaks gefällt.

Das Verfahren von MARIGNAC (83) besteht darin, dass er den Zirkon mit Fluorwasserstofffluorkalium schmilzt, das so erhaltene Gemenge von Fluorzirkoniumkalium und Fluorsiliciumkalium mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und zur Trockne eindampft, sodann mit Wasser kocht und filtrirt; die schwefelsaure Zirkonerde, welche sich dabei abscheidet, wird aus kaltem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt, geglüht, in Lösung gebracht und mittelst Ammoniaks gefällt.

H. ROSE hat Fluorwasserstofffluorammonium als Schmelzmittel angewendet; nach MARIGNAC (84) ist die Einwirkung des letzteren auf nicht gepulverten Zirkon zu unvollständig.

STOLBA (42) empfiehlt zum Aufschliessen des Zirkons eine Mischung von 2 Thln. Kaliumborofluorid und 3 Thln. Kaliumcarbonat. Von dieser Mischung werden 4 Thle. mit 1 Thl. fein gepulvertem Zirkon in einem Platintiegel zusammengeschmolzen; die Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser geworfen, gepulvert und dann mit Wasser gekocht. Der in Wasser unlösliche Theil löst sich in Fluorwasserstoffsäure.

L. TROOST entfernt, um zu Zirkonerde zu gelangen, aus Zirkon (Zirkonerdesilicat) die Kieselsäure; er verfährt dabei in der Weise, dass er ein inniges Gemisch von Zirkon und Kohle comprimirt und dasselbe in einer Kohlensäureatmosphäre auf einer aus Kohle hergestellten Kapelle dem elektrischen Flammenbogen aussetzt. Der Rückstand enthält dann statt 33 % nur noch 1·5 % Kieselsäure (143).

Bei der Aufschliessung grösserer Mengen von Zirkon ist die zweckmässige Wahl der Tiegel von Wichtigkeit; Platin- und Thongefässe lassen sich dazu nicht verwenden. HERMANN (15) bereitete sich, um grössere Quantitäten auf einmal schmelzen zu können, Tiegel aus Kohle auf die Weise, dass er Coakspulver mit Zucker in eisernen Formen stark glühte; diese Kohletiegel wurden in grössere Hessische Tiegel gesetzt und die Zwischenräume mit Kohlepulver ausgefüllt.

Noch andere Methoden finden sich bei KLAPPROTH (1), BERZELIUS (2), WÖHLER (91), CHEVREUL (4), BERTHIER (87), DUBOIS und SILVEIRA (88), MELLISS (90), RAMMELSBERG (10), R. HERMANN (15), HORNBERGER (7), A. STROHMEYER (89), STREIT und FRANZ (18), PISANI, ROERDAM (93, 202), M. DITTRICH (116) und CLASSEN (223) u. a. m. Vergl. auch später die Angaben über die Trennung der Zirkonerde von andern Körpern.

Eigenschaften des amorphen Zirkoniumoxyds.

Es ist ein weisses, unschmelzbares Pulver, welches von concentrirter Schwefelsäure gelöst wird; in dieser Lösung reagirt es nicht gegen Wasserstoffsuperoxyd [PICCINI (56)]. Es bildet nach dem Glühen weisse, durchscheinende Stücke von lebhaftem Perlglanz [HERMANN (187)].

Ist das Dioxyd in der Weise gewonnen worden, dass das Fluordoppelsalz durch Schwefelsäure zersetzt, der Rückstand stark geglüht und mit kochendem Wasser ausgewaschen worden ist [MARIGNAC (83)], so ist es in Säuren und selbst in Fluorwasserstoffsäure fast unlöslich.

Wird das Zirkoniumoxyd der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 360 Ampère und 70 Volt ausgesetzt, so schmilzt es, nach 10 Minuten geräth es ins Kochen, und es bilden sich weisse Dämpfe von Zirkoniumoxyd, welche nach ihrer Verdichtung an einem kaltem Körper einen weissen Staub zurücklassen, der, vom Kalk mittelst Chlorwasserstoffsäure gereinigt, ausgewaschen und getrocknet, ein weisses, undurchsichtiges Pulver darstellt und alle Eigenschaften der Zirkonerde aufweist, mit Leichtigkeit Glas ritzt und eine Dichte von 5·10 besitzt [MOISSAN (95)].

Chlorkohlenstoff wirkt auf Zirkoniumdioxyd nicht derartig ein, dass sich $ZrCl_4$ bildet [L. MEYER und WILKENS (96)].

Durch Glühen mit Kohlenstoff im Chlorstrom verwandelt sich Zirkoniumoxyd in Zirkoniumchlorid.

Das specifische Gewicht der Zirkonerde wurde bestimmt

a) von BERZELIUS zu 4·30
b) von BERLIN „ 4·90
c) von SJOEGREN „ 5·50

und zwar ist von BERZELIUS die Zirkonerde durch Glühen des Hydrats, von BERLIN und SJOEGREN durch Glühen des Oxalats erhalten worden. HERMANN (15) fand das specifische Gewicht als Mittel von 3 Bestimmungen zu 5·45, er stellte zu diesem Zwecke die Zirkonerde aus Zirkoniumchlorid dar; er ist der Ansicht, dass Zirkonerde mit einem niedrigeren specifischen Gewicht nicht rein, sondern entweder durch basisches Salz oder durch Aluminiumoxyd verunreinigt sei. Nach NILSON und PETTERSON (97) beträgt das spec. Gew. 5·850, das Mol.-Gew. 122·0, die spec. Wärme 0·1076, die Mol.-Wärme 13·13, das Mol.-Vol. 20·86.

Nach ANGSTROEM (97) ist die Zirkonerde diamagnetisch, wenn sie in einem Glasröhrchen zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten von RUHMKORFF aufgehängt wird.

Optisches Verhalten der Zirkonerde.

Die Zirkonerde leuchtet in der Glühhitze [BERZELIUS (2)]. Nach Untersuchungen von CARON (17) verhält sich das Lichtemissionsvermögen der Zirkonerde zu dem der Magnesia wie 6:5.

Nach der Methode der Spectroskopie der strahlenden Materie in CROOKES's Röhren zeigt die Untersuchung einer Mischung von Zirkonerde mit Samariumoxyd drei Banden, eine rothe, eine orangerothe und eine grüne [W. CROOKES (49)]. In seiner Arbeit über die discontinuirlichen Spectra phophorescirender Körper, die in fast vollständigem Vacuum elektrischen Entladungen ausgesetzt waren, erwähnt W. CROOKES für Zirkonerde eine sehr glänzende Phosphorescenz, welche der von Schwefelcalcium beinahe gleichkommt; sie ist von einem fahlen Bläulichgrün, welche weisser wird, wenn sich die Intensität des molekularen Stromes vermehrt (141).

SORET (152) hat die Wärmeintensität der Sonnenstrahlen verglichen mit der Strahlung einer in der Hydroxygenlampe erhitzten Scheibe von Zirkonerde; die Sonnenstrahlung erzeugte eine Temperaturerhöhung, welche zuweilen 14·5° über-

stieg. Eine durch die Hydroxygenlampe erhitzte Scheibe von Zirkon von scheinbar gleichem Durchmesser wie die Sonne zeigte Temperaturerhöhungen von 0·22 bis 0·44°.

Praktische Verwendung der Zirkonerde.

In dem von LINNEMANN construirten Leuchtgasgebläse (LINNEMANN'sche Lampe) werden Zirkonerdescheibchen benützt, um ein ruhiges, sehr intensives, weisses Licht zu erzeugen, welches bei gleichem Gasconsum gegenüber einer Flamme des gewöhnlichen Schwalbenschwanzbrenners, einen 50fachen Lichteffekt besitzt. Das Licht des glühenden Zirkonblättchens giebt ein continuirliches Spectrum, das die FRAUNHOFER'schen Linien A bis H umfasst und keine Spur einer hellen Spectrallinie aufweist.

LINNEMANN (51) stellt die Zirkonerdescheibchen in der Weise dar, dass er reines Zirkoniumchlorid (s. dort) im Hempelgasofen so lange erhitzt, bis schneeweisse Zirkonerde zurückbleibt; die zu einem feinen Pulver zerriebene Erde wird zuerst in einem Stahlmörser mit der Hand, dann mit einer Handpresse zusammengepresst, worauf die erhaltenen Scheibchen zuerst langsam, dann immer heftiger erhitzt und schliesslich im Knallgasgebläse gehärtet werden. Sodann werden die Scheibchen in Platin eingefasst und in die Spitze des Sauerstoffgasgebläses eingeführt.

Die LINNEMANN'sche Lampe ist von KOCHS (181, 182, 183, 184) verbessert worden; letzterer verwendete cylindrische Glühkörper aus Zirkon von 0·02 Meter Länge und 0·008 Meter Dicke, die an einem Ende durch eine Flamme von 30 Liter Leuchtgas- und 30 Liter Sauerstoffverbrauch in der Stunde angeblasen werden und ein Licht von 40 bis 50 Kerzenstärke liefern. Die Lampe ist verschiedenen wissenschaftlichen Zwecken dienstbar gemacht worden; sie wird in Vergrösserungsapparaten und Projectionslaternen, für medicinische und Demonstrationszwecke angewandt unter Benutzung von comprimirtem Sauerstoff, sie leistet auch in Ermangelung von Sonnenlicht in der von SCHMIDT und HAENSCH in Berlin ausgeführten Form der Photographie ihre Dienste (186).

Ueber den Gasverbrauch bezw. über die Lichtstärke des Leuchtgassauerstoffgebläses und des Zirkonlichtes siehe SCHMIDT und HAENSCH (102).

Eine vereinfachte Form des LINNEMANN'schen Knallgasbrenners hat DROSSBACH construirt; die zugehörigen Stifte sind hart, sehr fest und springen selten. Zur Darstellung der letzteren verwendet DROSSBACH Zirkonerde, welche mit 8 % geglühter Borsäure versetzt ist (201).

Das starke Leuchtvermögen des Zirkoniumoxyds, sowie die grosse Haltbarkeit desselben hatte H. CARON (17 u. 103) veranlasst, Zirkonsäurestifte herzustellen, welche diejenigen aus Magnesia vertreten sollten, die zur Erzeugung des Hydroxygengaslichtes dienten; TESSIÉ DU MOTHAY und Co. (104) nahmen in England ein Patent auf die Darstellung und Anwendung des Zirkoniumoxyds zu Hydroxygengasbeleuchtung; ihre Untersuchungen ergaben, dass von sämtlichen Oxyden der Erdmetalle ZrO_2 das einzige ist, welches ganz unverändert bleibt, wenn es der Wirkung von einer mittelst eines Gemisches von Sauerstoff und Wasserstoff oder von Sauerstoff und gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen unterhaltenen Löthrohrflamme ausgesetzt wird, und welches gleichzeitig, wenn es in eine Hydroxygengasflamme gebracht wird, das intensivste und ruhigste Licht entwickelt. Um Zirkonerde als Handelswaare darzustellen, behandelten TESSIÉ und Co. den gepulverten Zirkon, gemengt mit fein zerriebener Holz- und Steinkohle, mit Chlorgas. Das Chlorid verwandelten sie alsdann in Oxyd. Eine allgemeine Anwendung hat jedoch die Hydroxygengasbeleuchtung nicht gefunden; nach Versuchen, welche in Paris angestellt worden sind (105), um öffentliche Strassen und Plätze zu beleuchten, hat es sich herausgestellt, dass die Kosten derselben im Vergleich zu denen des Steinkohlengases zu hohe sind. Vergl. auch TAYLOR und HARRISON (106), PHILIPP (31) und MUSPRATT (100).

AUER v. WELSBACH'sches Gasglühlicht.

Das grosse Lichtemissionsvermögen und die hohe Widerstandsfähigkeit beim Glühen in einer nicht leuchtenden Flamme haben die Zirkonverbindungen, mit den Oxyden von Lanthan, Yttrium, Thorium, ferner mit den Niobaten, den Tantalaten, den Silicaten, den Titanaten und Phosphaten der seltenen Erden zusammengemischt, für das Gasglühlicht verwenden lassen, welches von AUER v. WELSBACH entdeckt und mit den grössten Erfolgen in die Praxis ein-

geführt worden ist. Dem Thoriumoxyd wird Uranoxyd (195) in molekularem Verhältniss beigemengt; beim Glühen zwecks Veraschen des Gemisches entsteht eine Verbindung beider Oxyde, welche sich durch hohes Lichtemissionsvermögen und grosse Glühwiderstandsfähigkeit auszeichnet. Das Netz, das bei Benutzung über einem BUNSEN'schen Brenner befestigt und durch diesen zum Glühen gebracht wird, ist mit der Lösung der Nitrate oder anderer Verbindungen, die beim Glühen Oxyde geben, imprägnirt.

Welchen Einfluss das Zirkoniumoxyd neben den anderen Oxyden der Metalle auf die Farbe des Lichtes ausübt, zeigt folgende von MAC KEAN (98) aufgestellte Tabelle:

Procentgehalt an Oxyden der Metalle								Farbe des Lichtes
Cer	Didym	Erbium	Lanthan	Niobium	Thorium	Yttrium	Zirkonium	
—	—	—	40	—	20	—	40	Weiss
—	—	—	60	—	—	—	40	
—	—	—	—	—	80	20	—	
2	—	—	40	—	28	—	30	Gelb
3	—	—	50	—	—	—	47	
—	3	—	40	—	30	—	27	Orangegelb
—	—	—	50	10	40	—	—	
—	—	30	20	—	50	—	—	Grün

Derselbe Beobachter fand unter gleichen Bedingungen mit einem Brenner von 85 Liter Gasverbrauch in der Stunde und bei 24 Millim. Druck folgende Leuchtkraft der einzelnen Erden:

	Hefnerlicht	Lichtfarbe
Thoriumoxyd	31·56	Bläulichweiss
Lanthanoxyd	28·32	Weiss
Yttriumoxyd	22·96	Gelblichweiss
Zirkonoxyd	15·36	Weiss
Ceroxyd	5·02	Röthlich

Die Dauer der Brauchbarkeit der Glühkörper soll von der chemischen Beschaffenheit abhängig sein und soll letztere sich bei längerer Benützung ändern. Nach KEAN zeigte ein Glühkörper, der anfangs 40% Lanthanoxyd und 30% Zirkonoxyd neben Cer- und Yttriumverbindungen enthielt, nach 1000 Brennstunden nur noch 30% Lanthanoxyd.

Zur Gewinnung der Leuchtflüssigkeit (Fluid), mit der das Baumwollengewebe imprägnirt ist, dienen hauptsächlich folgende Mineralien: Der Monazit, enthaltend bis zu 70% der Oxyde von Cer, Lanthan, Didym, der Gadolinit und Orthit mit 35 bis 40% Yttererde und der Zirkon.

Weitere Mittheilungen über das Gasglühlicht finden sich bei MUSPRATT (99), DINGLER (180), in diesem Handwörterbuch bei Lanthan (181) und bei Yttrium, in den D. R.-P. 39162 vom 23. September 1885, Kl. 26; 41945 vom 29. April 1886, Kl. 26; 43991 vom 18. August 1887, Kl. 26; 74745 vom 15. August 1891, sowie in den Referaten der Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft (193, 194, 195).

Zirkoniumperoxyd, ZrO_3. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung hat CLÈVE (107) auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung von Zirkoniumsulfat erhalten. Die Existenz einer solchen Verbindung wird von BAILEY (108) in Zweifel gestellt.

Zirkoniumperoxyd, Zr_2O_5. Diese Zusammensetzung hat nach BAILEY (108, 197, 198) das durch Fällung einer Zirkoniumsulfatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Oxyd, und zwar fällt es sogleich und völlig, wenn das Wasserstoffsuperoxyd von einer solchen Stärke ist, dass es beim Erhitzen 120 Vol. Sauerstoff liefert; mit einer Lösung, welche nur 20 Vol. Sauerstoff ab-

giebt, bildet sich ein Niederschlag nach einigen Secunden, die Fällung aber ist unvollkommen. Selbst mit dieser schwächeren Lösung wird das Zirkonperoxyd völlig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einige Zeit in verschlossenem Rohre aufgehoben wird. Das höhere Oxyd wird weit weniger leicht von sehr verdünnten Säuren angegriffen, als frisch gefälltes Zirkonoxydhydrat, welches sich bereits in der möglich kleinsten Quantität sehr verdünnter Säure auflöst. Der das Peroxyd bildende Niederschlag ist schneeweiss und frei von allen Beimengungen. Um zu verhindern, dass das Peroxyd durch die Poren des Filtrirpapiers dringt, was bei Substanzen, wie Zirkonsäure und Niobsäure, leicht zu geschehen pflegt, hat BAILEY (l. c. pag. 358) besondere Vorsichtsmaassregeln angegeben.

Zirkoniumoxydhydrat, (Zirkoniumhydroxyd, Zirkontetrahydrat), $Zr(OH)_4$ Diese Verbindung wird aus den Zirkoniumsalzen mittelst kaustischer Alkalien als weisser, voluminöser, etwas gallertartiger Niederschlag, welcher getrocknet gelblich und durchscheinend ist, gefällt; die Zirkoniate der Alkalien werden schon durch Wasser allmählich vollständig zersetzt.

Das Tetrahydrat wird leicht von verdünnten Säuren gelöst; es löst sich schnell und vollständig in Kalium- oder Natriumcarbonat [BERZELIUS (4)]; Ammoniumcarbonat löst das Hydrat äusserst schwer und unvollkommen (4). Wenn es erhitzt wird, zersetzt es sich, wie schon von HUMPHRY DAVY erwähnt wurde, unter Feuererscheinung, welche in einer charakteristischen, lebhaften Verglimmung besteht, unter Bildung von Zirkoniumoxyd. Erstere tritt, wenn das Hydrat von hygroskopischer Feuchtigkeit frei ist, eher ein, als die Temperatur Glühhitze erreicht hat [BERZELIUS (4)].

Wird das Tetrahydrat mit heissem oder kochendem Wasser gewaschen, so geht es in das selbst von concentrirten Säuren nur sehr schwer lösbare, der Metakieselsäure analoge Oxydhydrat $H_2ZrO_3 = ZrO(OH)_2$ über [WISLICENUS (109)]. Nach PAYKULL (111) zieht das Tetrahydrat in feuchtem Zustand Kohlensäure aus der Luft an.

Ein Hydrat ZrO_2, H_2O wird von PAYKULL (112) beschrieben.

Salze der Zirkonerde.

Zirkoniumoxydhydrat bildet sowohl mit Säuren als mit starken Basen Salze. —

Erkennung und Reactionen der Salze. Fügt man zu der Auflösung eines Zirkonerdesalzes ein wenig Oxalsäure, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder auf, wird bei grösserem Zusatz bleibend, verschwindet aber durch ein Uebermaass von Oxalsäure. Aus einer solchen Lösung wird Zirkonerdehydrat durch Ammoniak vollständig gefällt. H. ROSE (110), BERLIN (11), SJOEGREN (9), RAMMELSBERG (10) constatirten ebenfalls, dass, wenn soviel Oxalsäure zugesetzt wird, dass der Niederschlag sich in der Säure gerade löst, alle Zirkonsäure durch Ammoniak gefällt wird; wenn aber dann von neuem Oxalsäure bis zur Lösung hinzugefügt wird, so erhält man durch Ammoniak nur $\frac{1}{2}$ der ganzen Menge, und wiederholt man einige Male dieses, so giebt es zuletzt gar keine Fällung mehr: Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Ammoniumoxalat hört also die Zerlegung durch Ammoniak auf [(siehe auch HERMANN (5)].

Durch Kaliumeisencyanür wird eine Lösung der Zirkonerde nicht gefällt. — [BERZELIUS (4)]. Nach HERMANN (5) jedoch kann mit diesem Reagens aus neutralen

Zirkoniumsalzlösungen ein Niederschlag erhalten werden (7) (siehe später). Dimethylamin erzeugt in Zirkonerdesalzen einen weissen, im Ueberschuss des Reagens unlöslichen Niederschlag [CAMILLE VINCENT (209)].

Zirkonerde und Titansäure werden beide durch Kaliumsulfat gefällt; reducirt man Titansäure und setzt der ziemlich concentrirten, nicht zu sauren, violetten Lösung, während noch das Zink einwirkt, Kaliumsulfat zu, so fällt nur Zirkonerde. Diese Reaction ist für die quantitative Trennung nicht geeignet [PISANI (92, 200)]. Zirkonerde, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, färbt Curcumapapier orange, besonders, nachdem letzteres getrocknet ist, Titansäure färbt es braun, verhindert also die Erkenntniss von Zirkonerde; es bedarf alsdann der Reduction des Titans durch Zink (92).

Zum mikrochemischen Nachweis der Zirkonerde empfiehlt BEHRENS (199) als Reagens Kaliumbioxalat; letzteres fällt aus Lösungen von Zirkoniumsulfat, bis herab zu einem Gehalt von 0·01 $\frac{0}{0}$ des Sulfats, farblose, scheinbar tetragonale Pyramiden, welche dem Strontiumoxalat ähnlich, doch leichter löslich in Chlorwasserstoffsäure sind. Die Grenze der Reaction liegt bei 0·00006 Milligrm. Zr.

Die löslichen Zirkoniumsalze sind farblos, schmecken stark zusammenziehend sauer und werden beim Glühen zersetzt; wie bereits erwähnt, fällen Alkalien Zirkonerdehydrat. — Die Salze leiten sich von der Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$ ab

Verbindungen der Zirkonerde mit Säuren (complexe Säuren).

1. Zirkonsäurenitrat, $ZrO_2 \cdot 2N_2O_5 \cdot 5H_2O$ oder $Zr(ONO_2)_4 \cdot 5H_2O$, entsteht beim Verdunsten der sauren Lösung von Zirkonerdehydrat in Salpetersäure. Es bildet eine zerfliessliche Krystallmasse, welche nach HERMANN (5) wasserfrei ist, nach PAYKULL obige Zusammensetzung besitzt.

2. Zirkoniumnitrat, $Zr(NO_3)_4$. Dasselbe ist ein in Wasser lösliches, basisches Salz. Nach BERZELIUS (4) muss der wässrigen Lösung des zur Trockne eingedampften Nitrates sehr viel Ammoniak zugesetzt werden, ehe ein bleibender Niederschlag entsteht.

3. Zirkonerdenitrat, ZrN_2O_7, ist durch Erhitzen des erstgenannten Salzes über 100° zu erhalten; es ist in Wasser und Alkohol löslich; ferner entsteht es, wenn die Lösung des letztgenannten neutralen Salzes Zirkonerdehydrat aufnimmt.

4. Zirkonerdenitrat, $3ZrO_2$, $2N_2O_5$, kann man in Form eines gelatinösen Niederschlages erhalten, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes stark verdünnt.

Zirkoniumsulfit fällt als basisches Salz aus Zirkonerdesalzen durch Ammoniumsulfit und löst sich in überschüssigem Ammoniak wieder auf, die Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt; sie scheidet beim Kochen Zirkonerdehydrat ab [HERMANN, vergl. auch BERTHIER (87)].

Zirkoniumsulfat. Das neutrale Salz, $Zr(SO_4)_2$, ist nach BERZELIUS (4) krystallisirt zu erhalten, wenn man der Auflösung freie Schwefelsäure zusetzt; je concentrirter die Säure ist, desto mehr schiesst Salz an. Die Krystalle können mit Alkohol abgewaschen werden, ohne dass sie zersetzt werden.

Wird die Lösung des Salzes in Wasser mit Alkohol vermischt, so entsteht ein Niederschlag, der ein Gemenge von neutralem und basischem Salz darstellt; bei fortgesetztem Waschen mit Alkohol vermehrt sich die Menge des letzteren (4). Eine Lösung von schwefelsaurer Zirkonerde, wie sie durch Verdampfen von Zirkonerde mit überschüssiger Schwefelsäure (ohne das Salz zum Glühen zu er-

hitzen) erhalten wird, ist durch Ferrocyankalium nicht zu fällen, dagegen findet eine Fällung durch Ammoniumoxalat statt [HERMANN (5)].

Wird neutrales Zirkoniumsulfat mit Zirkonerdehydrat oder mit etwas kaustischem Alkali vermischt, so entsteht ein in Wasser lösliches, basisches Salz, das beim Verdunsten zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknet [BERZELIUS], die schliesslich weiss und undurchsichtig wird; wird diese erhitzt, so entweicht unter Aufblähen Wasser. Wenn eine Auflösung dieses Salzes in Wasser mit mehr Wasser vermischt wird, so trübt sie sich und setzt einen weissen Niederschlag ab, der gleichfalls ein basisches Salz ist, aber mit weniger Schwefelsäure, so dass die Verdünnung mit Wasser dieses Salz dem neutralen Zustand wieder näher bringt; das in Wasser unlösliche, basische schwefelsaure Salz kann mit Leichtigkeit auch erhalten werden, wenn die Auflösung des neutralen Salzes mit Alkohol gefällt und der Niederschlag erst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen wird [BERZELIUS (4)].

Ein Salz von der Zusammensetzung $7ZrO_2$, $6SO_3$ erhält man nach ENDEMANN (30) in Form eines in Wasser löslichen Niederschlages, wenn neutrale schwefelsaure Zirkonerde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wird. Nach ENDEMANN ist es möglich, dass diese basische Verbindung eine Mischung von neutralem Zirkoniumsulfat mit einer noch basischeren löslichen Zirkonverbindung ist. Das basisch schwefelsaure Salz ist löslich in einer geringen Menge Wasser, wird aber durch Zusatz einer grösseren Menge kalten Wassers augenblicklich zersetzt in ein sich abscheidendes, basisches Salz und in ein saures, welches in Lösung bleibt. Das durch Alkohol gefällte Salz enthält immer Alkohol, der, wie ENDEMANN (30) annimmt, an die Stelle des Krystallwassers tritt.

Nach LINNEMANN (82) enthält der durch Fällung von Zirkonerde mittelst Kaliumsulfat erhaltene Niederschlag zwei verschieden geartete Sulfate, das eine ist in Kaliumsulfat löslich, aber in Wasser unlöslich, das andre ist in beiden Lösungsmitteln unlöslich. Nach PAYKULL (111) bildet sich mit Kaliumsulfat ein basisches Doppelsalz von der Zusammensetzung $K_2SO_4 + 2(SO_4, ZrO) + 14H_2O$. Nach ihm ist die Fällung der gemischten Salze, wie schon BERZELIUS erwähnt, ein stark basisches Doppelsalz.

Ein sehr reines, basisches Zirkoniumsulfat, das $\frac{1}{6}$ Sulfat HERMANN's von der Zusammensetzung $3ZrO_2SO_3$, ist aus der Schmelze des Zirkons mit Kaliumbisulfit zu erhalten [FRANZ (62)].

PAYKULL (111) beschreibt folgende krystallinische basische Salze, welche er durch Behandeln des neutralen Salzes mit Hydrat dargestellt hat:

$$3ZrO_2, 4SO_3 + 15H_2O$$
$$6ZrO_2, 7SO_3 + 19H_2O$$
$$ZrO_2, SO_3 + H_2O,$$

welch' letzteres zu einem Gummi eintrocknet, ausserdem noch (112)

$$ZrO_2, 2SO_3 + 4H_2O,$$

welches auch von MATS WEIBULL erhalten wurde. Dieser (113) bereitete es in der Weise, dass er eine freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des Zirkoniumsulfates langsam concentrirte; dabei bildete sich an den Wänden des Gefässes eine Krystallkruste; aus dieser sind Krystalle und zwar ausserordentlich kleine, dünne Tafeln von hexagonalem Umrisse zu isoliren. — Die Verbindung ZrO_2, $2SO_3HO$ ist von DITTE (115) dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden.

Unterschwefligsaure Zirkonerde (15) zeigt sich als weisses, in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches entsteht, wenn man salzsaure Zirkonerde mit so

viel Wasser vermischt, dass 100 Thle. Flüssigkeit 1 Thl. Zirkonerde enthalten, und zu dieser Lösung auf 1 Thl. Zirkonerde 4 Thle. krystallisirtes, unterschwefligsaures Natron zufügt und kocht. Dabei wird alles Zirkoniumoxyd als unterschwefligsaures Zirkoniumoxyd abgeschieden. — In erwärmter, verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, entwickelt es schweflige Säure, und es scheidet sich ausserdem viel Schwefel ab.

Basisches Zirkoniumselenit, $3SeO_2$, $4ZrO_2 + 18H_2O$, bildet einen amorphen Niederschlag, welchen Natriumselenit in einer Lösung von Zirkoniumoxychlorid hervorbringt; es verliert bei 100° $15H_2O$ [NILSON (114)].

Neutrales Zirkoniumselenit. a) $2SeO_3Zr + H_2O$, entsteht aus dem vorhergehenden durch Zufügen von 5 Mol. SeO_2 und zeigt sich in wohlgestalteten, mikroskopischen Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure wenig löslich sind (114).

b) $2SeO_3Zr$ entsteht aus dem basischen Salze und 13 Mol. SeO_2; es krystallisirt gleichfalls gut (114).

Zirkoniumseleniat, ZrO_2, SeO_3HO, entsteht nach DITTE (115), wenn Zirkonsäure in überschüssiger Selensäure aufgelöst und die Lösung zur Syrupsconstistenz eingedampft wird, in Krystallen, deren Eigenschaften noch nicht näher untersucht sind.

Zirkoniumphosphate. Zirkonerde löst sich in schmelzendem, phosphorsaurem Ammoniak vor dem Löthrohr langsamer als Yttererde, auch wird die Perle durch stossweises Blasen oder durch Uebersättigung beim Erkalten leichter trübe.

Zirkoniumorthophosphat, $5ZrO_2$, $4P_2O_5 + 8H_2O$, [PAYKULL (112)] stellt einen schleimigen, durchscheinenden Niederschlag dar, der zu einer durchscheinenden Masse eintrocknet, und bildet sich, wenn Zirkonerdesalze durch Phosphorsäure oder Alkaliphosphate gefällt werden.

Zirkoniumphosphat P_2O_5, ZrO_2. Orthophosphorsäure löst in der Wärme Zirkoniumhydrat und zwar 2 auf 100 Thle; der beim Eindampfen dieser Lösung entstehende Niederschlag ist krystallinisch, und zwar besteht er aus stark glänzenden Octaëdern oder Würfeloctaëdern, welche sich vergrössern und messbar werden, wenn man der Lösung $\frac{2}{100}$ bis $\frac{3}{100}$ Alkali zusetzt. Die Verbindung wird von concentrirten Säuren und von Kaliumbisulfat nicht angegriffen, zersetzt sich dagegen sehr leicht beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien [HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (117)].

Kaliumzirkoniummetaphosphat, K_2O, $4ZrO_2$, $3P_2O_5$. Wird Zirkonerde, amorphes Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid mit Kaliumphosphat geschmolzen und die Schmelze in angesäuertem Wasser aufgelöst, so hinterbleibt ein krystallinisches Pulver, welches energisch auf das polarisirte Licht einwirkt. Die einaxigen, scheinbar dem hexagonalen System angehörigen Krystalle besitzen bei 12° eine Dichte von 3·18 und werden von concentrirten Säuren und von Königswasser nicht angegriffen [TROOST und OUVRARD (54)].

Kaliumzirkoniumpyrophosphat, K_2O, ZrO_2, P_2O_5. Die Schmelze von Zirkonerde u. s. w. mit Kaliumpyrophosphat hinterlässt, nachdem sie mit Wasser aufgenommen ist, ein krystallinisches Pulver, welches von farblosen, hexagonalen Lamellen gebildet wird, die das polarisirte Licht beeinflussen, in Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure und in Königswasser unlöslich sind, dagegen von heisser, concentrirter Schwefelsäure aufgenommen werden. Ihre Dichte beträgt bei

7° 3·076. Wird der Schmelze Chlorkalium zugesetzt, so erhält man die Krystalle grösser und besser entwickelt (54).

Kaliumorthophosphat giebt Doppelsalze, welche verschiedene Zusammensetzung zeigen.

Natriumzirkoniummetaphosphat Na_2O, $4ZrO_2$, $3P_2O_5$. Wird Zirkonerde, amorphes Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid mit Natriummetaphosphat geschmolzen, so resultirt aus der Schmelze ein aus kleinen, rhomboëdrischen, einaxigen Krystallen bestehendes Pulver, dessen Dichte bei 12° 3·10 beträgt, und das in Säuren, wie in Königswasser unlöslich ist. Ein diesem völlig gleich zusammengesetztes Salz hat KNOP (27) beschrieben; er erhielt es, als er Zirkonerde im PERROT'schen Ofen oder besser vor dem Gebläse zwei Stunden bei Weissgluth mit Phosphorsalz schmolz, in Form eines Krystallmehles, welches sich unter dem Mikroskop als aus farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen Parallelepipeden mit glatten Flächen bestehend erwies, welche polarisirtes Licht beeinflussen. Ihr spec. Gew. beträgt 3·12 bis 3·14. Beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat bleibt krystallinische Zirkonerde zurück; zweistündiges Schmelzen mit Borax zersetzt nicht oder nur theilweise. — Vergl. auch CLÈVE (118).

Natriumzirkoniumpyrophosphat, $6Na_2O$, $3ZrO_2$, $4P_2O_5$, entsteht in analoger Weise, wie das metaphosphorsaure Salz. Die Krystallform des so erhaltenen Körpers ist wegen der zu kleinen Krystalle nicht zu bestimmen; wird der Schmelze aber wenig Chlornatrium zugesetzt, so erhält man zweiaxige, hexagonale Lamellen, welche nur schwach auf das polarisirte Licht einwirken. Ihre Dichte beträgt 2·88 bei 14°; sie sind in Säuren löslich. Wendet man eine grössere Quantität Chlornatrium für die Schmelze an, so erhält man zweiaxige Prismen, die das polarisirte Licht höchst energisch beeinflussen, in Säuren leicht löslich sind, und deren Dichte bei 14° = 2·43 ist (54).

Natriumorthophosphat hat, mit Zirkonerde geschmolzen, ebensowenig charakteristische Verbindungen ergeben als Kaliumorthophosphat (54).

Zirkoniumarseniat, $2(2ZrO_2, As_2O_5) + 5H_2O$ [PAYKULL (112)].

Zirkoniumcarbonat, $3(ZrO_2 \cdot CO_2)6H_2O$, ist nach HERMANN (119) ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen weisse, zusammenhängende Stücke bildet und erzeugt wird, wenn Zirkonerdesalze mittelst kohlensaurer Alkalien gefällt werden [vergl. KLAPROTH, PAYKULL, BERLIN]. Der Niederschlag löst sich sehr langsam in Natriumbicarbonat. Wird eine Auflösung von Zirkonerde nach und nach in eine Auflösung von Ammoniumcarbonat getröpfelt, so löst sich der entstandene Niederschlag von Zirkoniumcarbonat sehr leicht in Ammoniumcarbonat [BERZELIUS (4)].

Zirkoniumacetat. Versetzt man eine neutrale Lösung von Zirkoniumchlorid mit hinreichend viel Natriumacetat und erwärmt die verdünnte Lösung mehrere Stunden im Wasserbade, so erhält man alles Zirkon als basisches, voluminöses, flockiges Acetat. Dasselbe löst sich völlig in erwärmtem Eisessig; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich eine rissige, spröde, dem arabischen Gummi vergleichbare Masse aus [LINNEMANN (82)].

Zirkoniumoxalat. Das aus basischem Zirkoniumchlorid durch eine entsprechende Menge Oxalsäure ausgefällte Zirkoniumoxalat ist ein weisser, etwas schleimiger Niederschlag, der auf dem Filter zusammenbackt und schwierig ausgewaschen werden kann. In Wasser löst er sich nur wenig, dagegen wird er leicht und in grosser Menge von Ammoniumoxalat aufgenommen. Die gesättigte Lösung des Zirkoniumoxalates in Ammoniumoxalat giebt, zur Trockne eingedunstet, eine

klare, gummiähnliche Masse, die in Wasser leicht löslich ist [HERMANN (188), siehe auch RAMMELSBERG (10)].

Zirkoniumcitrat. Wird Zirkoniumhydrat nass in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Citronensäure versetzt, so bildet sich ein dicker Niederschlag von Zirkoniumcitrat, welcher nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine ganz klare Lösung giebt [HERMANN (5)].

Zirkoniumtartrat. Weinsaures Alkali erzeugt in Zirkonsalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher ausser in Kalilauge und in überschüssiger Weinsäure auch in weinsaurem Natron löslich ist. Nach den Ergebnissen der Analyse entspricht ein Atom Zirkonium einem Mol. Weinsäure. HORNBERGER (7) nimmt an, dass das Zirkoniumatom mit einem Atom Sauerstoff die zweiwerthig fungirende Gruppe ZrO bildet und stellt demgemäss für das Tartrat folgende Formel auf:

$$\left.\begin{array}{l} COO \\ | \\ CHOH \\ CHOH \\ | \\ COO \end{array}\right\rangle (ZrO)$$

Versuche, Doppelsalze von Zirkonerde mit weinsauren Alkalien zu bilden, haben zu Verbindungen von folgender Zusammensetzung geführt:

	I	II
Zr	12·80	22·53
Na	8·58	8·47
CHO	78·62	69·00

Es sind dies Salze, über deren Constitution nichts bestimmtes gefunden worden ist.

Nach HORNBERGER (7) ist das Zirkoniumoxyd nicht im Stande, sich mit Alkoholradikalen zu einer Art zusammengesetzter Aether zu verbinden, in denen es die Stelle der Säure zu vertreten hätte, wie die Kieselsäure in den Kieselsäureäthern; ersteres verhält sich nach HORNBERGER im Gegensatze zu Silicium gegen organische Atomgruppen elektropositiv und zwar wie eine Erde in der Weise, dass Zirkonium nur solche Verbindungen liefert, welche durch Vertretung des extraradikalen Wasserstoffs in den Säuren durch Zirkon entstehen.

Zirkoniumsilicate (Silicozirkoniate).

Zirkonerdesilicat bildet sich neben Zirkoniumchlorid, wenn Chlorsilicium bei heller Rothgluth auf Zirkoniumchlorid einwirkt [TROOST und HAUTEFEUILLE (134)].

Kaliumsilicozirkoniat, SiO_2, ZrO_2, K_2O. Die tafelförmigen, durchsichtigen Krystalle werden von Fluorwasserstoffsäure und von Ammoniumbisulfat angegriffen; sie entstehen, wenn feingepulverter Zirkon mit dem vierfachen seines Gewichtes Kaliumcarbonat $\frac{1}{4}$ Stunde zur Rothgluth erhitzt wird [OUVRARD (135)].

Die Verbindung $2SiO_2$, ZrO_2, K_2O oder $ZrSiO_4 + K_2SiO_3$ ist von MELLIS (21) durch Schmelzen des Zirkons mit Kaliumcarbonat erhalten worden.

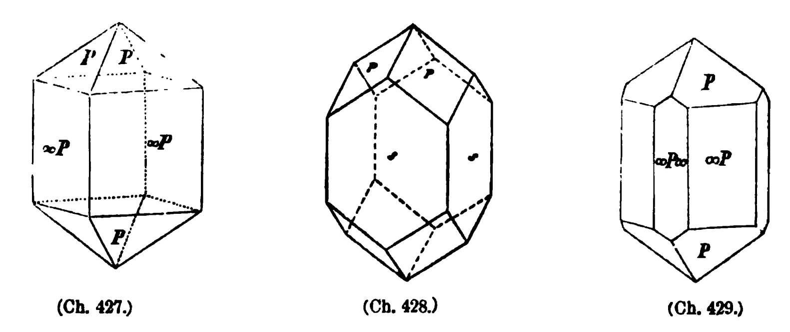
Natriumsilicozirkoniat, $SiO_2 \cdot 8ZrO_2 \cdot Na_2O + 11H_2O$, geht aus der Schmelze von Zirkon mit Natriumcarbonat hervor [MELLIS (21)].

Calciumsilicozirkoniat, SiO_2, ZrO_2, CaO. Wird feingepulvertes Zirkonmineral in geschmolzenem Chlorcalcium zur Rothgluth erhitzt, so bildet 1 Thl. der Kieselsäure mit dem Kalk ein amorphes, flockiges Silicat, welches leicht

durch verdünnte Säure zu trennen ist; wenn man aber zur Weissgluth erhitzt, so erhält man eine Schmelze, welche klinorhombische, sehr glänzende Prismen mit lebhafter Polarisation von obiger Zusammensetzung darbietet; sie sind isomorph mit dem Sphen von HAUTEFEUILLE und dem Silicocalciumstannat von BOURGEOIS; das Zirkoniat wird leicht von geschmolzenem Natriumcarbonat [OUVRARD (175)] angegriffen.

Zirkonerdesilicat, SiO_2, ZrO_2. Diese Verbindung kommt in der Natur vor als Zirkon; er stellt eine isomorphe Mischung von 1 Mol. Zirkonsäure mit 1 Mol. Kieselsäure vor mit 67·03 ฿ Zirkonsäure und 32·97 ฿ Kieselsäure, Eisenoxyd dient als Pigment [HERMANN (13), BERZELIUS (4), PRATT (232)]. BLOMSTRAND (144) hält ZrO_2 für die Basis in dieser Verbindung, wie in den anderen natürlich vorkommenden Silicaten (Katapleïit, Eudialyt u. A. s. später) wegen der geringen Säureeigenschaft der Zirkonerde und der grösseren Einfachheit und Natürlichkeit der Formeln.

1. Zirkon (Hyacinth). Derselbe gehört dem tetragonalen Krystallsystem an und ist isomorph mit Rutil und Zinnstein. Die Krystalle haben gewöhnlich



(Ch. 427.) (Ch. 428.) (Ch. 429.)

prismatischen Habitus. Als einfachste Combinationen kommen die des normalen oder diagonalen Prismas mit der als Grundgestalt gewählten Pyramide P (Fig. 427—429) vor.

Untergeordnet treten die spitzeren Pyramiden 2P und 3P auf [s. NAUMANN (121)]; bei Ohlapian in Siebenbürgen sind achtseitige Pyramiden 3P3 vorherrschend. Von Fundstätten des Zirkons seien folgende erwähnt: im Syenit in Sachsen (29), Schweden und Norwegen, im Miaskit von Miask am Ural, Ceylon (151), im Basalt des Siebengebirges, von Siebenbürgen, Böhmen, Sachsen, Mexico, mikroskopisch in den Graniten und Granuliten von Sachsen, Schweden, der Schweiz, Tyrol, Nord-Amerika (32, 46), der Insel Elba (128), ferner erscheint das Mineral im Granitporphyr (47, 52, 53) in den sächsischen Glimmerschiefern, nordamerikanischen Gneissen, in den krystallinischen Schiefern und in den Eklogiten des Fichtelgebirges (28), Espailly, Frankreich, in der Freemanngrube und am Green River in Nord-Carolina (122, 52, 53, 41), im Hornblendeglimmer und Kalkglimmerschiefer des St. Gotthardtunnels, Spessarts (36, 37), und von Madagascar (129). Im Pegmatil des Riesengebirges, und von Itsatson, Departement Basses Pyrénées (131), im Hypersthenit des Radauthales bei Harzburg (20), am Laacher See, im Pfitschthal in Tyrol (52), im Quarz (34, 40, 45), Beccarit (38), im Euphotid von Tigline (128), im Buntsandstein des Schwarzwaldes, im Muschelkalk von Jena (127), im Lettenkohlen-, Schilf- und Stubensandstein von Franken und in dem diluvialen und alluvialen Sand des Mainthales (44),

im Flusssand des Rio Verdinko in Minas Geraes (124), in Canada (125, 126), im Flussgeschiebe von Australien (130), im Sande der Mosel (132, 133, 128) u. a. a. O.

Künstlich wird der Zirkon erhalten, wenn man bei sehr hoher Temperatur Siliciumfluorid über Zirkonerde leitet, oder wenn man Quarz den Dämpfen von Zirkoniumfluorid aussetzt: wenn die Hitze bedeutend gesteigert wird, so ist die Umwandlung in Zirkon eine vollständige, während sonst noch Quarz und Zirkonerde die Krystalle einschliessen. Letztere erscheinen klein, octaëdrisch, von wunderbarer Regelmässigkeit der Formen und von einem bemerkenswerthen Diamantglanz. Sie ähneln dem Zirkon vom Vesuv zum Verwechseln und stimmen in Bezug auf ihre Dichte und auf ihre Krystallform auf das Genaueste überein mit dem natürlichen Zirkon [St. Claire-Deville und Caron (136)]. — Hautefeuille und A. Perrey stellten den Zirkon in der Weise dar, dass sie Lithiumbimolybdat auf eine Mischung von Zirkonerde und Kieselsäure einwirken liessen bei einer Temperatur, welche 700° nicht übersteigt (137). Wird gelatinöse Kieselsäure mit gelatinösem Zirkoniumhydrat und Wasser in einem Platintiegel der mittelst eines Gold- und eines Platindeckels bedeckt und durch Kappe und Schraube verschlossen wird, zwei Stunden bei Rothgluth erhitzt, so erhält man kleine, wohlausgebildete, bis zu 0·18 Millim. grosse Zirkonkrystalle vom spec. Gew. 4·4535 [Chrustschoff (179)].

Zum mikroskopischen Nachweis des Zirkons dient das Verhalten der Zirkonerde beim Schmelzen mit Natriumcarbonat; die Reaction tritt noch mit 0·005 Zirkon ein und ist weder bei Yttrium noch bei Niobium, Wolfram, Titanerde oder Tantal beobachtet worden.

Schmilzt man nämlich im Platintiegel Zirkon mit Soda, so entstehen dendritisch geformte Krystalle und zwar Zwillinge von quadratischem Typus, wenn man die 10fache Menge Soda und Weissgluth anwendet; dagegen bilden sich hexagonale Formen bei Gebrauch einer zweifachen Menge Soda und bei Rothgluth. Diese Dendriten und Krystalle sind frei von Silicium und nur durch 1 bis 2$\%$ Natron verunreinigt, das, als Natronzirkoniat in kleinen Rhomboëdern krystallisirend, beigemengt ist. Bisweilen sind die Krystalle durch Beimengung von etwas Platin, welches vom Tiegel herrührt, gelb gefärbt [A. M. Lévy und L. Bougeois (138)].

Der Zirkon ist farblos, selten weiss und wasserhell, wie bei den Exemplaren, welche im Pfitschthal in Tyrol und am Laacher-See gefunden werden, meist aber gefärbt in verschiedenen weissen, grünen, grauen, gelben, besonders in rothen und braunen Farben; er besitzt Glasglanz, erscheint sehr oft diamantartig, besitzt auch Fettglanz, ist pellucid in allen Graden und zeigt positive Doppelbrechung.

Nach Spezia (145) ist das Färbende der rothen Zirkonkrystalle Eisenoxyd oder eine Verbindung desselben; das Entfärben ersterer in der Flamme beruht auf der Reduction des Eisenoxyds. Spezia erhielt rothe oder farblose Krystalle, je nachdem er dieselben in den Mantel oder in den Kern der Flamme mittelst Platindrähten einhing; im Platintiegel erhitzte Zirkone wurden roth oder farblos, je nachdem Sauerstoff oder Kohlenoxyd auf dieselben einwirkte.

Die schönen hyazinthrothen Varietäten (Hyazinth) sind geschätzte Edelsteine; trübe Exemplare dienen zu Zapfenlagern in Uhren und an feinen Waagen. Die als Hyazinth bezeichneten Gemmen werden fälschlicherweise so bezeichnet; der Hyazinth wird in diesem Falle mit gleichgefärbtem Granat verwechselt [Church (26)].

Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4, wirkt aut den Zirkonkrystall nicht in der Weise ein, dass sich Zirkonchlorid (siehe dort) bildet; dagegen beeinflusst es das Aussehen der Krystalle, sie werden durch gasförmigen Chlorkohlenstoff klar gemacht. DEMARCAY (169) fand, dass Zirkone von Schweden, welche opak waren, in Folge des Einflusses von Kohlenstofftetrachlorid durchsichtig und farblos wurden.

Die grosse Verwandtschaft, welche Zirkonium zu den Edelmetallen, namentlich zu Gold besitzen soll, hat AMOS L. KEEPORT (146, 185) veranlasst, zum Aufschliessen von Gold-, Platin- und andere Edelmetalle enthaltenden Erzen zirkonhaltige Erze zu verwenden. D. P. 43231 vom 21. April 1887, Kl. 40.

Wie bereits erwähnt, hat LINNEMANN (82) an Dünnschliffen beobachtet, dass die Zirkonkrystalle von unzähligen, oft ziemlich breiten Rissen und Sprüngen durchsetzt sind, welche mit einer braunrothen, braunen bis undurchsichtigen Masse ausgefüllt sind, zwischen denen die durchscheinende bis durchsichtige Krystallgrundmasse des Zirkons liegt; er fand, dass in den Krystallen von Nord-Carolina ca. 4% eines durch Fluorwasserstoffsäure aufschliessbaren Silicates enthalten ist, welchem folgende Elemente zu Grunde lagen: Na, Ka, Li, Mg, Ca, Al, Fe, Cr. Aus dem Uralzirkon wurden von jenem ca. 5% erhalten, nur fehlte in ihm das Lithium.

In der krystallinischen Grundmasse wies LINNEMANN (82) folgende metallische Grundstoffe nach: Sn, Pb, Cu, Bi, Zr, Al, Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Ur, Er, Ca, K, Na, Si, weshalb er die Bezeichnung des Zirkons als Polykrasilith als wohlberechtigt und zutreffend hinstellt.

Specifisches Gewicht der Zirkone. Nach A. DAMOUR (147) ist die chemische Zusammensetzung der Zirkone ohne Einfluss auf das specifische Gewicht, in dunkler Rothglühhitze erleiden die Zirkone keine Veränderung, weder an Gewicht noch an Dichte; erhitzt man sie aber zum Hellrothglühen, so erhöht sich die Dichte um $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{16}$, ohne eine wesentliche Aenderung des Gewichtes herbeizuführen.

Nach DAMOUR (l. c.) ist es wahrscheinlich, dass die Differenz in den verschiedenen physikalischen Eigenschaften von zwei allotropischen Zuständen der Zirkonerde (αZrO_2 und βZrO_2) abhängig sei.

Nach BERZELIUS (4) sollen die Zirkone von Espailly beim Glühen ihr specifisches Gewicht nicht verändern. Nach HERMANN (6) schwankt letzteres nach dem Glühen zwischen den engen Grenzen von 4·438 und 4·707, nach BREITHAUPT (148) zwischen 4·5 bis 4·8. Der angebliche Zirkon von Marinpol mit dem spec. Gew. 4·06 bis 4·25 ist nach HERMANN (6) Auerbachit (s. später).

Ueber die specifischen Gewichte von Zirkonen verschiedener Herkunft s. (12, 3).

Wärmeausdehnung. Die Untersuchungen über die Ausdehnung der Zirkonkrystalle liefern nach PFAFF (149) Resultate, welche sich aus folgender Tabelle ergeben, wobei angegeben wird in Columne 1 die Krystallaxe, a-Nebenaxe, c-Hauptaxe, in Columne 2 die Länge nach den Messungen mit dem Sphärometer bei 0°, in Columne 3 die im Spiegel beobachtete Differenz zwischen Ablesung bei 0° und der zweiten beim Sieden in Millimetern, in Columne 4 den daraus abgeleiteten Ausdehnungscoëfficienten, in Columne 5 die Abweichung der Versuche im Mittel:

Namen	Länge	Differenz im Spiegel	Ausdehnungs-coëfficient	Ab-weichung
	Millim.	Millim.		
Zirkon nach c	16·156	— 24	0·0006264	0·000009
Zirkon nach a	9·924	— 7	0·00110540	

FIZEAU (16) hat die Wärmeausdehnung des Zirkons aus Sibirien (gerades Prisma mit quadratischer Basis) bestimmt und folgende Resultate erhalten:

a	a'	alin	am
0·0000443	0·0000233	0·0000303	0·0000304,

wobei a, a', a^m, gemessen und dann $a^{lin} = \frac{a + 2a}{3}$ berechnet wurde.

Spaltbarkeit und Wärmeleitungsaxen. Nach Beobachtungen von JANNETAZ (150) ist bei dem Zirkon die grosse Wärmeleitungsaxe parallel der leichtesten Spaltbarkeit. Das mittlere Verhältniss der Wärmeleitungsaxen beträgt 0·9 bei prismatischer Spaltparkeit.

Phosphorescenz. Nach A. H. CHURCH (26) phosphorescirt der Zirkon beim Erhitzen, wie der Gadolinit; erst nach Eintritt dieser Erscheinung zeigt sich die stärkste Aenderung der Dichte, die indess nicht constant stattfindet (153). Auch HENNEBERG (154) hat die Feuererscheinung beobachtet, die man namentlich beim Glühen von Zirkonerde (s. dort), von Gadolinit und von Magnesiumphosphat wahrnehmen kann, sie beruht auf einer Veränderung des pyrischen Zustandes dieser Substanzen verbunden mit einer Erhöhung des specifischen Gewichtes. Diese Ansicht ist von SVANBERG bekämpft, von DAMOUR aber und CHURCH vertheidigt worden.

Lichtbrechung. Eine Vergleichung der Brechungsindices für die rothen Strahlen ergab nach DAMOUR (147) bei Zirkonen von Çeylon von verschiedener Dichte, dass der Index mit der Dichte sich erhöht oder erniedrigt.

	Spec. Gew. 4·636 (SENARMONT)	Spec. 4·210 (DESCLOIZEAUX)
Gewöhnlicher Strahl	$\omega = 1·92$	$\omega = 1·95$
Ausserordentlicher Strahl	$\varepsilon = 1·97$	$\varepsilon = 1·86$

Absorptionserscheinungen Dünnschliffe eines Zirkonkrystalles vom Ural und eines solchen von Norwegen zeigten eine Absorptionslinie, welche LECOQ DE BOISBAUDRAN als Erβ mit der Wellenlänge 6530 bis 6540 anführt und welche Linie auch im Erbiumspectrum von DELAFONTAINE verzeichnet ist. Dieselbe Erbiumlinie zeigt auch der Dünnschliff eines Zirkonkrystalles von Brewig in Norwegen; in einem Krystall von Renfrew in Canada konnte dieselbe nicht nachgewiesen werden [LINNEMANN (155)].

Dagegen ward wiederum in den gelben Zirkonen von Ceylon diese Linie angetroffen; diese früher als Jargone bezeichnete Varietät enthielt neben der Erbiumlinie auch die des Didyms, wahrscheinlich auch des Terbiums. Ausserdem sind noch an einzelnen Zirkonen einige bisher nicht identificirbare Absorptionslinien beobachtet worden (155).

Eigentliche Absorptionsstreifen des Urans konnten von LINNEMANN (l. c.) an keinem einzigen der untersuchten Zirkone nachgewiesen werden. Gänzlich verschieden von den letzteren verhalten sich die als Hyacinth bezeichneten hyacinth-, granat- und rubinrothen Ceylonzirkone; sie zeigen überhaupt keine Absorptionslinien, sondern nur breite, sehr dunkle, nach beiden Seiten verwaschene Absorptionsbänder (155).

2. Zirkonerdesilicat, $2ZrO_2 + 3SiO_2$, kommt in der Natur als Auerbachit in Mariapol im Gouvernement Jekatherinoslaw im Kieselschiefer eingewachsen vor; es enthält nach HERMANN (12) 57·55% Zirkonsäure, krystallisirt tetragonal und hat das spec. Gew. 4·06 bis 4·25. Nach CHURCH ist das Muttergestein des Auerbachits Kieselschiefer, nach HERMANN (189) besteht es aus einem Hornstein mit versteckt grobschiefriger Struktur, welcher sich in der Granitmasse, die sich von Owratsch in Volhynien ausgehend zwischen Bug und Dniepr hinzieht und letzteren Fluss überschreitend sich bis in die Gegend von Mariapol erstreckt, vorfindet.

3. Zirkonerdesilicat, $3(ZrO_2 \cdot SiO_2) + H_2O$, findet sich als Malakon natürlich; nach SCHEERER und DAMOUR scheint es ein verwitterter und theilweise zersetzter Zirkon zu sein, welcher bei Hitteroe in Norwegen, Chanteloube im Departement de la Haute Vienne, im Plauenschen Grunde bei Dresden, Miask am Ural und Rosendal in Finnland (156) anzutreffen ist.

4. Tachyaphalit ist ein dem Malakon nahe verwandtes Mineral (BERLIN, l. c.)

5. Oerstedit, ein tetragonal krystallisirendes Mineral, ist zu Arendal in Norwegen auf Augit und Titanit gefunden worden; nach den Analysen von FORCHHAMMER enthält er 68·96% Titansäure und Zirkonsäure, 19·71% Kieselsäure, das übrige Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und 5·54% Wasser. Der Umstand, dass bei gleicher Krystallform mit dem Zirkon Oerstedit und Malakon abweichende und zwar niedrigere specifische Gewichte haben, veranlasst BREITHAUPT (148), mit SCHEERER und DAMOUR (s. Malakon) anzunehmen, dass beide nicht mehr in einem frischen, sondern in einem bereits zersetzten Zustande sich befinden, nach OERSTEDT und SCHEERER mit 3 bis 5·5% Wasser und Titansäure.

6. Eudialyt gehört nach STROHMEYER seiner Krystallform gemäss dem rhomboëdrischen System an (157); gefunden wird er bei Kangerdluarsuk in Grönland und Brevig in Norwegen. Die grönländische Varietät enthält nach RAMMELSBERG (10):

49·92% Kieselsäure	1·15% Manganoxydul	0·65% Kali
16·88% Zirkonsäure	11·11% Kalk	1·19% Chlor
6·97% Eisenoxydul	12·28% Natron	0·37% Glühverlust.

Der Gehalt des Eudialyts an Cer- und Yttriumkrystallen ist ein äusserst geringer. Der Eudialyt kann angesehen werden als ein Silicozirkoniat oder als Doppelsalz, welches zugleich Kieselsäure und Zirkonerde enthält (10).

7. Eukolit ist ein von SCHEERER (158) beschriebenes, am Lamgesundfjord bei Brevig gefundenes Mineral, das die Form des Eudialyts besitzt und sich von diesem durch die Art der Spaltbarkeit und den negativen Charakter der optischen Axe unterscheidet; zu den Bestandtheilen des Eudialyts tritt bei dem norwegischen Mineral eine geringe Menge von Niob- und Tantalsäure, nach DESCLOIZEAUX 0·3 bis 2·3% und ausserdem 3% Ceroxyd.

8. Katapleiït, hexagonal, kommt im Syenit von Lamoë bei Brevig zugleich mit Zirkon, Mosandrit und Tritomit vor; RAMMELSBERG (10) leitet aus seiner Analyse die Formel $2Na_4Ca(SiZr)O_{21} + 9H_2O$ ab mit 39·78% Kieselsäure und 40·12% Zirkonsäure.

9. Wöhlerit, von SCHERER entdeckt, dem rhombischen Krystallsystem angehörend, findet sich eingewachsen im Syenit bei Brevig; seine Zusammensetzung entspricht nach RAMMELSBERG der Formel $9RSiO_3 + 3RZrO_3 + RNb_2O_6$, wobei $R = Ca, Na_2$ und sehr wenig Eisen ist, mit

27·97% SiO_2	27·84% Kalk
18·96% ZrO_2	8·33% Natron.
13·93% Niobsäure	

Vergl. auch HERMANN (5).

Zirkoniummolybdate und -titanate.

Ammoniumzirkoniummolybdat, $2(NH_4)_2O \cdot ZrO_2 \cdot 12MoO_3 + 10H_2O$, bildet sich nach PÉCHARD (159) bei der Einwirkung von Ammoniumfluorzirkoniat auf Ammoniummolybdat in gelben Octaëdern.

Kaliumzirkoniummolybdat, $2K_2O, ZrO_2, 12MoO_3 + 18H_2O$, entsteht wenn Kaliumfluorzirkoniat und Kaliummolybdat sich vereinigen, in Gestalt schöner, gelber, glänzender Prismen, welche oft mehrere Centimeter lang sind (159).

Zirkoniumtitanat. Eine Verbindung von Zirkon- und' Titansäure fällt nach BERZELIUS, wenn man einer Mischung von den Lösungen beider Kaliumsulfat zusetzt, HERMANN (15). Als Salze der Zirkontitansäure können die natürlich vorkommenden Mineralien Polymignit und Mengit angesehen werden.

$\frac{1}{6}$ Zirkoniumtitanat, von HERMANN (192) durch Fällung einer Lösung von Zirkoniumoxyd und Titansäure in Ammoniumoxalat mittelst Ammoniumcarbonats erhalten, enthält in 6·36 Thln. 5·21 Thle. Zirkonerde und 1·15 Thle. Titansäure.

Verbindungen der Zirkonsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden.

Die Verwandtschaft der Zirkonerde zu den Basen ist im Allgemeinen eine sehr schwache; nur bei Einwirkung der Zirkonsäure auf kohlensaure Alkalien sind Verbindungen jener Erde mit Basen auf direktem Wege zu erhalten.

Versuche, Zirkonerde oder Natriumzirkoniat mit flüchtigen Chlormetallen zu erhitzen, gaben kein Resultat [HIORTDAHL (160)].

Natriumzirkoniat, Na_2O, ZrO_2. Erhitzt man äquivalente Mengen Zirkonerde und Natron, so erhält man dieses Salz als eine krystallinische Masse, welche sehr langsam Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die Reaction entspricht der Gleichung $ZrO_4Si + 2Na_2CO_3 = 2CO_2 + Na_2SiO_3 + Na_2ZrO_3$. Mit Wasser entsteht zunächst keine Zersetzung, diese erfolgt aber allmählich und lässt völlig reine, schneeweisse, amorphe Zirkonerde ausscheiden. — Vergl. auch SCHEERER (181), ROSE, Handbuch der analyt. Chemie, WISLICENUS, Lehrbuch der anorgan. Chemie, pag. 501 und unter Darstellung reiner Zirkonerde.

Natriumzirkoniat, $2Na_2O \cdot ZrO_2$, entsteht, wenn man Zirkonerde mit einem Ueberschusse an Natriumcarbonat auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt; nimmt man die geschmolzene Masse mit Wasser auf, so zersetzt sie sich unter Zurücklassung eines deutlich in kleinen, hexagonalen Blättchen krystallisirenden Salzes (160).

Natriumzirkoniat, $Na_2O, 8ZrO_2 + 12H_2O$. Schmilzt man gut gepulverten Zirkon mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat und behandelt die geschmolzene Masse mit mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser, so scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, das SCHEERER (81) als eine Verbindung von Zirkonerde mit Natron erkannt hat, während es vordem als eine Verbindung von Kieselsäure und Zirkonerde mit Natron betrachtet wurde. Wenn nämlich Kieselsäure und Zirkonerde gleichzeitig zur Reaction kommen, so geht nur Zirkonerde in die Produkte dieser Einwirkung ein (160). Das Salz krystallisirt in hexagonalen, mit einander so verwachsenen Tafeln, dass schiefe Prismen

entstehen. Diese Verbindung ist nach Aussehen, Form und Zusammensetzung im Wesentlichen identisch mit dem Salz, welches sich bei der Zersetzung der Verbindung $2Na_2O$, ZrO_2 durch Wasser bildet.

Kaliumzirkoniat bildet sich beim Schmelzen von Kaliumcarbonat mit Zirkonerde (160).

Lithionzirkoniat, ZrO_2, Li_2O. Zirkonerde zersetzt bei erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure heftig Lithioncarbonat. Nach dem Behandeln der Masse mit mit viel Essigsäure angesäuertem kochenden Wasser erhält man ein krystallinisches Pulver; dieselbe Reaction findet statt, wenn man statt Zirkonerde Zirkon anwendet. Chlorlithium wirkt auf Zirkonerde oder auf Zirkon in der Weise ein, dass das Lithionzirkoniat sich in wohlausgebildeten, abgestumpften Prismen ausscheidet, welche oft mehrere Millimeter lang sind und von Säuren leicht angegriffen werden [OUVRARD (135)].

Calciumzirkoniat, CaO, ZrO_2. Wird Zirkonerde mit geschmolzenem Chlorcalcium bei der Temperatur des Bunsenbrenners 20 bis 30 Stunden erhitzt, so geht obige Verbindung, die zuerst amorph sich bildet, in den krystallinischen Zustand über. Die Krystalle sind uneben und gestreift, unlöslich in Säuren und zeigen lebhafte Polarisation. Sie sind isomorph mit dem von DITTE dargestellten Calciumstannat, CaO, SnO_2, und mit dem Perowskit, $CaOTiO_2$ [OUVRARD (175)].

Strontiumzirkoniat, SrO, ZrO_2. In analoger Weise wie die Calciumverbindung bildet sich dieser Körper, nur ist die Reaction länger während. Die Krystalle ähneln auch denen des Calciumsalzes, nur sind erstere mehr gelblich gefärbt, welche Färbung wahrscheinlich vom Platin des Tiegels herrührt (175).

Bariumzirkoniat, BaO, ZrO_2, entsteht bei der Einwirkung von Chlorbarium auf Zirkonerde und bedarf zur Bildung höherer Temperatur und längerer Zeit, als die vorhergehenden Verbindungen; die Krystalle sind oft gelb gefärbt (175). Es ist sehr schwer, dieselben durchsichtig zu erhalten, die Unebenheit der Oberfläche macht sie opak.

Zirkonerde und Kalk. Man erhitzt ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium 5 bis 6 Stunden lang bis zur Rothgluth. Nach dem Behandeln der Schmelze mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser, nachdem man die etwas flockig ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt hat, resultirt ein sehr glänzendes, krystallinisches Pulver, das nur aus Zirkonerde und Kalk besteht, von unbestimmter Zusammensetzung [HIORTDAHL (161)].

Zirkonerde und Magnesium. Schneller als die Kalk- bildet sich die betreffende Magnesiumverbindung durch Glühen eines Gemenges von Kieselsäure und Zirkonerde mit einem Ueberschuss von Chlormagnesium in einem Platintiegel, auf dessen Boden Salmiak gelegt ist, bis zur Weissgluth. Das aus der Schmelze abgeschiedene Pulver stellt die Verbindung von Zirkonerde mit Magnesia und Periklas dar (161).

Zirkonium und Schwefel. Schwefelzirkonium wird nach BERZELIUS (2) erhalten, wenn Zirkonium im Schwefelgas erhitzt wird; an der Luft geht die Reaction leicht und mit Feuererscheinung, im luftleeren Raume ohne Feuererscheinung vor sich. Die Verbindung ist hell- oder dunkelzimmtbraun, leitet nicht die Elektricität und wird weder von Wasser noch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure verändert, langsam von Königswasser angegriffen, in Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Flüssiges Kalihydrat wirkt nicht auf Schwefelzirkonium ein, mit festem Aetzkali geschmolzen erhält man Zirkonerde und Schwefelkalium.

Zirkonium und Chlor.

Zirkoniumchlorid, $ZrCl_4$, bildet sich nach BERZELIUS (2), wenn Zirkonium in Chlorgas gelinde erhitzt wird, wobei es sich entzündet. Das so gebildete Chlorid ist nicht völlig löslich in Wasser, da meist das verwandte Chlorgas Luft beigemengt enthält; das auf nassem Wege dargestellte Chlorid löst sich in Wasser. Chlorsilicium verwandelt bei heller Rothgluth Zirkonerde in Zirkonchlorid, Chlorbor bei heller Rothgluth ebenfalls [TROOST und HAUTEFEUILLE (134)].

Zirkoniumoxyd wird in analoger Weise wie Titanoxyd, Chromoxyd, Thonerde und Tantalsäure, wenn auch langsamer, von Kohlenstofftetrachlorid unter Bildung von Zirkoniumchlorid angegriffen [vergl. dagegen L. MEYER und WILKENS (96)]. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$ZrO_2 + CCl_4 = ZrOCl_2 + COCl_2$$
$$ZrOCl_2 + COCl_2 = ZrCl_4$$
$$ZrOCl_2 + CCl_4 = ZrCl_4 + COCl_2.$$

Bei Rothgluth der Zirkonerde geht die Einwirkung des Kohlenstofftetrachlorids bedeutend schneller vor sich [DEMARÇAY (169)].

Das neutrale, von BERZELIUS auf nassem Wege dargestellte Salz krystallisirt, aber die Krystalle verwittern bei 50°, wobei sie die Hälfte ihres Wassers verlieren, weiss und undurchsichtig werden. Wird eine Lösung von basisch salzsaurer Zirkonerde in Wasser gekocht, so wird sie nach einer Weile trübe und nach stundenlangem Kochen hat sich ein noch mehr basisches Salz abgesetzt, das gelatinös und durchscheinend und nach dem Trocknen glasig erscheint. Es ist von BERZELIUS nicht analysirt worden. Eine Lösung von krystallisirter salzsaurer Zirkonerde giebt mit Ferrocyankalium einen weissen, durchscheinenden Niederschlag, ebenso wird sie durch Ammoniumoxalat gefällt [R. HERMANN (5)].

WOEHLER stellt wasserfreies Zirkoniumchlorid durch gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Chlorgas auf Zirkonoxyd dar. Dieses Chlorid ist sublimirbar (91).

HINSRERG (168) erhielt das Chlorid durch Glühen von Zirkonerde mit Kohle im Chlorstrom unter Anwendung einer Porcellanröhre; es bildet sich ohne Schwierigkeit und ist, wenn man keine absolut eisenfreien Materalien anwendet, stets durch Eisenchlorid gelblich gefärbt. Es löst sich in Alkohol unter zischendem Geräusch, die Lösung giebt beim Kochen Chloräthyl ab unter Zurücklassung von Zirkoniumhydroxyd. Beim Verdunsten unter dem Exsiccator hinterbleibt unter Abgabe von Chlorwasserstoffsäure eine amorphe, feste Masse, welche Zirkonium, Chlor und Kohlenstoff neben Sauerstoff und Wasserstoff enthält; die Masse zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Bildung von Chloräthyl und Zirkonoxyd. Ueber die Darstellung des Zirkoniumchlorides siehe auch F. P. VENABLE (233).

Um das rohe Zirkoniumchlorid von allen anderen aus dem Zirkone stammenden Metallchloriden zu trennen, behandelt LINNEMANN (51) ersteres mit einer Mischung von rauchender Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1·17), absolutem Alkohol und Aether, in welcher Mischung Zirkoniumchlorid fast unlöslich ist, sämmtliche andere Chloride bis auf ganz geringe Mengen sich lösen. Aus der Lösung des Chlorids wurde das Zirkonerdehydrat durch Ammoniak ausgefällt, nachdem es vorher zur Entfernung von Kupfer, Wismuth und Zinn mit Natriumacetat und Schwefelwasserstoff behandelt war. Das Hydrat enthält noch kleine

Mengen von Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Blei, Calcium und Natrium, welche sehr schwer zu entfernen sind; LINNEMANN erreicht die völlige Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser, concentrirter, rauchender Chlorwasserstoffsäure, in welcher Zirkonchlorid bei genügender Menge an Säure in der Wärme völlig löslich ist, in der Kälte aber sich sehr reichlich wieder abscheidet.

Das Waschen des Chlorids mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist bereits von CHEVREUL (4) und von HERMANN zur Reindarstellung und speciell zur Entfernung von Eisen empfohlen worden [cf. auch BERZELIUS (2)]. Das reine Chlorid ist ein völlig weisser, in Krystallen sublimirbarer, an der Luft rauchender Körper, dessen Dampfdichte von DEVILLE und TROOST (85) durch Verdampfen desselben im Schwefeldampf zu 8·10 und 8·12, im Mittel zu 8·11, [siehe auch L. MEYER (227)], bestimmt worden ist. Nach BECQUÉREL ist Zirkoniumchlorid ein Nichtleiter der Elektricität (178). FRIEDEL und CRAFTS (162) haben das Zirkoniumchlorid an Stelle von Aluminiumchlorid für organische Reactionen angewandt.

Zirkoniumchloridammoniak, $ZrCl_4 + 4NH_3$, entsteht dadurch, dass Zirkoniumchlorid schon in der Kälte Ammoniak absorbirt [PAYKULL (112)].

Zirkoniumchloridnatrium, $ZrCl_4$, $2NaCl$, bildet sich durch Sublimation von $ZrCl_4$ über geschmolzenem Chlornatrium und ist nur auf trockenem Wege zu erlangen (PAYKULL).

Zirkoniumchloridphosphorpentachlorid, $2ZrCl_4$, PCl_5, wird durch Erhitzen von Zirkoniumchlorid mit Phosphorpentachlorid in Form einer silberglänzenden, krystallinischen Masse erhalten, welche bei 240° schmilzt, bei 325° siedet und Wasser zersetzt (PAYKULL l. c.)

Zirkoniumoxychlorid. $ZrOCl_2 + 9H_2O$. Löst man frisch durch Ammoniak gefälltes Zirkonerdehydrat noch nass in Chlorwasserstoffsäure und verdunstet die Lösung zur Syrupsconsistenz, so erhält man Krystalle in für das neunfach gewässerte Zirkoniumoxychlorid, $ZrOCl_2 + 9H_2O$, charakteristischen, büschelförmig gruppirten, zarten, farblosen, seideglänzenden Prismen [HERMANN (5)]. Dieses Salz giebt mit Gallusgerbsäure einen lehmfarbenen und mit Kaliumeisencyanür einen weissen, durchscheinenden Niederschlag (5).

Nach MELLIS (21) enthält dieses Salz nicht $9H_2O$, sondern nur $4\frac{1}{2}$, so dass nach ihm die Formel $ZrOCl_2$, $4\frac{1}{2}H_2O$ die richtige wäre.

Wird das HERMANN'sche Oxychlorid in heissem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, so tritt ein scheinbar krystallinischer Niederschlag auf, der nach dem Auswaschen mit Aether nur die Hälfte des Chlors der ursprünglichen Substanz enthält und dem, wenn er wasserfrei gedacht ist, die Formel

$$\begin{matrix} ZrO & & Cl \\ & O & \\ ZrO & & Cl \end{matrix}$$

zukommt.

Der Niederschlag ist leicht löslich in Wasser und durch Abdampfen bei gelinder Temperatur als amorphes Pulver zu erhalten. Die kalt bereitete Lösung des letzteren giebt mit Aether gefällt einen schleimigen Niederschlag, der getrocknet einem bei niedriger Temperatur getrockneten Thonerdehydrat ähnelt und in Wasser löslich ist; er enthält auf $8ZrO_2$ nur $7HCl$ [ENDEMANN (30)].

Das Zirkoniumoxydichlorid von HERMANN, wiederholt in Wasser gelöst und bei niedriger Temperatur eingedampft, wird immer ärmer an Chlorwasserstoffsäure; fünfmaliges Auflösen und Wiedereindampfen bewirkt, dass die Salzmasse $\frac{1}{18}$ mehr Zirkoniumoxyd enthält, als sich mit der vorhandenen Salzsäure zu Zirkoniumoxychlorid vereinigen kann (30).

$$ZrOCl_2 + 8H_2O$$
$$2ZrOCl_2 + 13H_2O$$

sind wasserhaltige, von PAYKULL (112) beschriebene Oxychloride, von denen das letztere durch Eintröpfeln einer chlorwasserstoffsauren Lösung des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure zu erhalten ist.

Das Salz $ZrOCl_2 + 8H_2O$ ist auch von MATS WEIBULL (113) beim Abdampfen einer Lösung dargestellt worden; es krystallisirt tetragonal (a:c = 1:0·31816) in prismatischen Nadeln, wobei zu beachten ist, dass die Krystallisation möglichst langsam vor sich gehe. Das Salz zerfliesst an feuchter Luft und wird in trockner (unter Verlust von Chlorwasserstoffsäure) matt; die Krystalle sind optisch einaxig, mit positiver Doppelbrechung [vergl. auch RAMMELSBERG (10)].

$Zr_4O_2Cl_6$. Ein fester, flüchtiger Körper, dessen procentische Zusammensetzung zu dieser Formel führt, ist von TROOST und HAUTEFEUILLE (24 u. 190) bei direkter Einwirkung von Sauerstoff auf Zirkoniumchlorid, welches in einer Glasröhre auf einem Gasofen erhitzt wurde, erhalten worden (s. auch BAILEY (197, 198).

Zirkoniumoxychloroplatinat, $ZrOCl_2 \cdot PtCl_4 + 12H_2O$, krystallisirt nach NILSON (163) aus einer Mischung von 1 Mol. Platinchlorosäure, $2HCl \cdot PtCl_4$, mit 1 Mol. Zirkoniumoxychlorid in kleinen, schief vierseitigen, honiggelben Tafeln.

Zirkoniumoxychloroplatinit, $ZrOCl_2 \cdot PtCl_2 + 8H_2O$, resultirt aus einer Lösung von 2 Mol. $2HClPtCl_2$ und einem Zirkonerdesalz in schönen, dunkelrothen, wohlausgebildeten Krystallen.

Zirkonium und Jod.

Eine dem Zirkoniumchlorid und Oxychlorid entsprechende Jodverbindung konnte von MELLIS (21) nicht erhalten werden.

Zirkoniumhydroxyjodid, $ZrJ(OH)_3$, möglicherweise auch Oxyjodid, $Zr_2J_2O_3$, bildet ein amorphes, farbloses Pulver, welches sich in Wasser leicht löst und sich an der Luft braun färbt, indem es Jod abgiebt; wird es erwärmt, so entweicht Jod so lange, bis schliesslich Zirkonerde zurückbleibt. Die Verbindung entsteht, wenn reine Zirkonerde in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung soviel Bariumjodid zugeführt wird, dass Schwefelsäure und Barium unter Bildung von Bariumsulfat sich genau neutralisiren [HINSBERG (168)].

Eine Verbindung von der Formel ZrJ_4, also Zirkoniumjodid, will HINSBERG (168) durch Ueberleiten von Joddämpfen bei Glühhitze über ein Gemenge von Kohle und Zirkonoxyd erhalten haben.

Ein Zirkoniumoxyjodat hat J. THOMAS DAVIS jr. (203, 204) erhalten beim Fällen einer salzsauren Lösung eines Zirkonsalzes (s. Trennung des Zirkoniums von Aluminium) mittelst Natriumjodat. Dasselbe zeigt auf Grund mehrerer Analysen wechselnde Zusammensetzung, da es Alkalicarbonat zurückhält; ausserdem bietet es Verpuffungserscheinungen beim Erhitzen.

Zirkonium und Brom.

Zirkoniumbromid, $ZrBr_4$, wurde von MELLIS dargestellt in der Weise (21), dass ein Gemenge von Zirkoniumoxyd mit überschüssiger reiner Zuckerkohle mittelst Stärkekleisters zu kleinen Kugeln geformt und nach dem Trocknen in einem Strom von Kohlensäure und Bromdampf lebhaft geglüht wird; es stellt

ein weisses, unter dem Mikroskop deutlich krystallisirt erscheinendes Pulver dar, das sich bei der Temperatur eines Bunsenbrenners verflüchtigt und, im Wasserstoffstrom zur hellen Rothgluth erhitzt, nicht in eine Verbindung von niedrigerem Bromgehalt übergeht.

Zirkoniumoxybromid, $ZrBr_2O$. Wird das Bromid mit Wasser behandelt, oder an feuchter Luft stehen gelassen, so zersetzt es sich zu Oxybromid, welches aus seiner wässrigen Lösung sich in schönen, durchsichtigen, nadelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung $ZrOBr_2 + 8H_2O$ ausscheidet.

Dieselben Krystalle erhielt MATS WEIBULL (113) beim Auflösen von Zirkoniumhydrat in Bromwasserstoffsäure; beim Abdampfen der Lösung bilden sich kleine, glänzende, tetragonale Nadeln, welche optisch einaxig und mit dem betreffenden Chlorid isomorph sind.

Zirkonium und Fluor.

Wenn man Zirkonerde, wie sie aus dem Fluordoppelsalz (s. Aufschliessung des Zirkons) abgeschieden ist, mit der 2 fachen Menge ihres Gewichts an Fluorammonium vermengt und so lange erhitzt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr wahrzunehmen ist, so löst sich der Rückstand sehr leicht in fluorwasserstoffhaltigem Wasser, und man hat eine Lösung von Zirkoniumfluorid, welche zur Darstellung aller Fluorzirkoniate völlig geeignet ist; es genügt dann, die Carbonate oder Oxyde der Metalle, deren Salze man darstellen will, hinzuzufügen [MARIGNAC (94)].

Das Zirkoniumfluorid bildet mit den meisten Fluormetallen Doppelsalze, nicht aber mit den unlöslichen Fluoriden des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis.

Die Fluorzirkoniate zersetzen sich mit Ausnahme der von Kalium und Natrium leicht bei längerem Glühen an der Luft, indem in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit Fluor in Form von Fluorwasserstoffsäure entweicht (94).

Die Verbindungen von dem Typus R_2ZrFl_6 sind isomorph mit denen von $R_2WO_2Fl_4$ und R_2NbOFl_5 [MARIGNAC (165, s. auch 224), L. TOPSOE (225), L. MEYER (226)].

Zirkoniumfluorid, $ZrFl_4 + 3H_2O$, erhält man, wenn man obige Lösung langsam verdunsten lässt, in schiefen, asymmetrischen, kleinen, ziemlich glänzenden Krystallen.

Zirkoniumfluorid, $ZrFl_4$, entsteht sehr leicht beim Behandeln eines Gemisches von Zirkon und Fluorcalcium mit Chlorwasserstoffsäure in Form einer durchscheinenden, farblosen Substanz; die Krystalle, aus denen letztere besteht, sind zu klein, um gemessen werden zu können, sie scheinen aber dem hexagonalen System anzugehören. Das Fluorid ist in Wasser unlöslich, unangreifbar von Säuren und flüchtig bei Weissgluth [ST. CLAIRE-DEVILLE (177)].

Kaliumfluorzirkoniat, 2KFl, $ZrFl_4$, bildet sich in geraden, rhombischen, nadelförmigen Prismen beim Vermischen der Auflösung von Zirkoniumfluorid mit Kaliumfluorid in äquivalenten Mengen; es kann bis zur Rothgluth erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren; bei höherer Temperatur entweicht Fluorwasserstoffsäure.

Seine Löslichkeit vermehrt sich mit Zunahme der Temperatur.

1 Thl. Salz erfordert 128 Thle. Wasser bei 2°
71 „ „ „ 15°
59 „ „ „ 19°
4 „ „ „ 100° (94).

Kaliumfluorzirkoniat, $3KFl, 2ZrFl_4$. Wird mässig getrocknetes Zirkonerdehydrat in möglichst wenig wässriger Fluorwasserstoffsäure gelöst und in eine überschüssige, concentrirte Lösung von neutralem Fluorkalium getröpfelt, so krystallisirt, falls nicht die Lösungen zu verdünnt waren, alles Zirkon vollständig als ein Doppelsalz obiger Formel in regulären, sehr kleinen, aber glänzenden Octaëdern aus.

Von BERZELIUS (4) ist bereits auf die Bildung und auf die Eigenschaften dieser beiden Salze als äusserst charakteristische Merkmale für Zirkonerde aufmerksam gemacht worden [s. quantitative Bestimmung der Zirkonerde am Schlusse dieses Art. und auch FRANZ (62)].

Kaliumfluorzirkoniat, $KFl, 2ZrFl_4 + 2H_2O$, bildet sich, wenn ein Ueberschuss von Zirkoniumfluorid vorhanden ist, in schief rhombischen Prismen und zersetzt sich beim Wiederauflösen in Wasser; bei 100° verliert es sein Wasser, höher erhitzt entwickelt es Fluorwasserstoffsäure.

Ammoniumfluorzirkoniat, $NH_4Fl, ZrFl_4$, krystallisirt in geraden, rhombischen Prismen, die, bis 100° erhitzt, völlig in ihrem Gewichte unverändert bleiben.

Ammoniumfluorzirkoniat, $3NH_4Fl, 2ZrFl_4$, bildet sich in regulären Octaëdern in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Fluorammonium; bei 100° erleidet es keine Gewichtsveränderung.

Natriumfluorzirkoniat, $5NaFl, 4ZrFl_4$, krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, welche am besten erhalten werden, wenn man die Lösung bei 50 bis 60° eindampft und die krystallinische Abscheidung 4 bis 5 mal umkrystallisirt; man kann das Salz aber auch aus Chlornatrium und einem löslichen Fluorzirkoniat erhalten, wenn man mit heissen Lösungen arbeitet. Es kann bis zur Rothgluth erhitzt werden, ohne sich zu verändern.

Magnesiumfluorzirkoniat, $MgFl_2, ZrFl_4 + 5H_2O$, kleine, schief rhombische, ziemlich glänzende Prismen.

Manganfluorzirkoniat, $MnFl_2, ZrFl_4 + 5H_2O$, bildet schief rhombische Prismen.

Manganfluorzirkoniat, $MnFl_2, ZrFl_4 + 6H_2O$, schief rhombische Prismen, die zu erhalten sind, wenn man zur Auflösung des vorigen Salzes in Fluorwasserstoffsäure im Ueberschuss Mangancarbonat zusetzt; es löst sich in kaltem Wasser, ohne sich zu ändern, die Lösung kann auch ohne Nachtheil bis zum Kochen erhitzt werden. Wenn man aber das krystallisirte Salz unmittelbar mit heissem Wasser behandelt, so zersetzt es sich.

Cadmiumfluorzirkoniat, $2CdFl_2, ZrFl_4 + 6H_2O$, krystallisirt in schief rhombischen Prismen; bildet sich sehr leicht beim Vermischen von Zirkoniumfluorid und Cadmiumfluorid in Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure. Es löst sich in Wasser und krystallisirt daraus unverändert.

Zinkfluorzirkoniat, $ZnFl_2, ZrFl_4 + 6H_2O$, besteht aus sehr leicht in Wasser löslichen Rhomboëdern.

Zinkfluorzirkoniat, $2ZnFl_2, ZrFl_4 + 12H_2O$, bildet schief rhombische Prismen, welche entstehen, wenn Fluorzink im Ueberschuss mit Fluorzirkonium vermischt wird; das Salz ist in kaltem Wasser löslich, beim Kochen trübt sich die Lösung. Ueber die Densitätszahl dieser Verbindung s. GROSHANS (48).

Nickelfluorzirkoniat, $NiFl_2, ZrFl_4 + 6H_2O$, schiefe, rhombische Prismen [GROSHANS (48)].

Nickelfluorzirkoniat, $2NiFl_2$, $ZrFl_4 + 12H_2O$, schief rhombische Prismen, welche sich in Gegenwart eines Ueberschusses von Fluorwasserstoffsäure und Fluornickel ausscheiden, in Wasser ohne Veränderung sich lösen und selbst beim Kochen sich nicht zersetzen.

Kaliumnickelfluorzirkoniat, KFl, $NiFl_2$, $2ZrFl_4 + 8H_2O$, krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen aus der Mischung der Lösungen von Kaliumfluorzirkoniat und von Nickelfluorzirkoniat, ist wenig löslich in Wasser und verliert erst über 100° sein Krystallwasser und dann auch Fluorwasserstoffsäure.

Kupferfluorzirkoniat, $3CuFl_2$, $2ZrFl_4 + 16H_2O$. Lässt man Kupfercarbonat in einer sauren Lösung von Zirkoniumfluorid sich auflösen, so erhält man das Salz in schiefen, rhombischen, schön blauen Prismen. Es löst sich in Wasser und krystallisirt aus ihm von neuem.

Kupferfluorzirkoniat, $2CuFl_2$, $ZrFl_4 + 12H_2O$. Fügt man zu Fluorwasserstoffsäure und Kupfercarbonat die Auflösung des vorigen Salzes, so erhält man schief rhombische, schön blaue Prismen von obiger Zusammensetzung. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung trübt sich aber beim Kochen.

Zirkonium und Kohlenstoff.

Beim Erhitzen der geschmolzenen Zirkonerde, welche mit überschüssiger Kohle gemischt ist, wird erstere reducirt, und man erhält einen metallisch aussehenden Körper mit glänzendem Bruche, welcher verschiedene Mengen Kohlenstoff 4·22, 4·60, 5·10$\%$, dagegen keinen Stickstoff enthält; wenn die Verbindung noch reicher an Kohlenstoff ist, so zersetzt sie sich äusserst lebhaft an der Luft [MOISSAN (63)].

C_2Zr. Wenn man Zirkonerde mit einer Quantität Zuckerkohle, welche zur Reduction nicht völlig ausreicht, in einem Kohlentiegel dem elektrischen Flammenbogen (30 bis 35 Ampère und 70 Volt) aussetzt, und dabei durch den Tiegel langsam Kohlensäure durchleitet, so erhält man kleine, metallische Massen, welche eine Verbindung des Zirkoniums mit Kohlenstoff darstellen und den Analysen zu Folge der Formel ZrC_2 nahe kommen [TROOST (166)]. Kleidet man den Kohlenstofftiegel vor dem Glühen mit Zirkonerde aus, so kann der Gehalt an Kohlenstoff verringert werden. Die Verbindung ist stahlgrau, ritzt tief das Glas und kann selbst von den stärksten Feilen nicht geritzt werden; sie ist unveränderlich an der Luft, wird von Wasser und von Säuren nicht angegriffen, nur Fluorwasserstoffsäure, selbst wenn sie verdünnt ist, löst sie auf (63).

Eine Verbindung von Zirkonium und Kohlenstoff erhält man nach BERZELIUS (2), wenn Zirkoniummetall mit kohlehaltigem Kalium reducirt wird; ihrem Aussehen nach gleicht sie dem reinen Metall, in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst hinterlässt sie Kohle, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht entwickelt sie ein Gas, welches, wie BERZELIUS angiebt, demjenigen ähnlich riecht, welches sich bildet, wenn Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird. Beim Verbrennen wird ein Theil Kohle von der Erde umschlossen, welche sich gar nicht oder nur sehr schwer weiss brennen lässt.

$Zr(CNS)_4$ entsteht, wenn zu einer Lösung von Rhodanbarium eine äquivalente Menge Zirkoniumsulfat zugefügt wird. Die nach dem Abfiltriren des Bariumsulfats erhaltene farblose Lösung zersetzt sich schnell, färbt sich gelblich und scheidet ein gelbes Pulver ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit, zur Trockne eingedunstet, hinterlässt ein Salz, dem nach der Analyse die obige Zusammensetzung zukommt.

$Fe_2Zr_3(CN)_{12}$. Dieser Körper kann durch Ferrocyankalium aus neutralen Zirkoniumsäurelösungen erhalten werden; getrocknet stellt er ein sehr schön blaues, einen Stich ins Grüne zeigendes Pulver dar, welches in Wasser unlöslich, in Säuren aber unter Entwicklung von Blausäure löslich ist. Nach HORNBERGER (7) würde die aus den Zahlen der Analyse hergeleitete Formel der Verbindung folgende sein:

$$Fe_2Zr_3(CN)_{12},$$

welche der des Ferridcyaneisens oder »TURNBULL's Blau« analog zusammengesetzt ist:

$$[2Fe(CN)_3]3[Fe(CN)_2]$$
Ferridcyaneisen

$$[Fe(CN)_3]\cdot 3[Zr(CN)_2],$$

es setzt diese Verbindung eine Zweiwerthigkeit des Zirkoniums voraus, eine Annahme, die noch keineswegs als richtig zu bezeichnen ist.

Ein Platincyanür des Zirkons hat HORNBERGER nicht erhalten.

Legirungen des Zirkoniums.

Als eine solche Legirung ist nach MELLIS (21) ein Produkt zu bezeichnen, welches beim Erhitzen von 1 Thl. feingepulvertem Zirkon, 1 Thl. Aluminium mit 10 Thln. eines Chlorkaliumnatriumgemisches zur Weissgluth entsteht. Der Aluminiumregulus hinterliess bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure neben krystallinischem Silicium verhältnissmässig grosse Krystalle, die nach der Analyse aus $ZrAl_3$, oder, wenn man das in der Lösung in Chlorwasserstoffsäure aufgefundene Silicium (6·72%) als einen dritten Verbindungsbestandtheil der Legirung betrachtet, aus Zr_2Al_6Si bestand.

TROOST (22) erhielt eine Legirung von Zirkonium und Aluminium, als er Fluorzirkonaluminium oder Chlorzirkoniumnatrium mit 1·5 Thln. Aluminium bei einer niedrigeren Temperatur, als die Eisenschmelzhitze beträgt, in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel erhitzte.

Analytisches (vergl. auch pag. 608).

Qualitativer Nachweis der Zirkonerde. Verhalten in der Löthrohrflamme.

Mit Borax oder Phosphorsalz im Oxydationsfeuer erhitzt, bleibt das Glas nur in der Hitze klar und kann unklar geflattert werden; ebenso verhält sich die Perle im Reductionsfeuer; beim Glühen mit Kobaltlösung auf Kohle kann ein violettes Glas erhalten werden.

Quantitative Bestimmung der Zirkonerde.

Um Zirkonerde quantitativ zu bestimmen, wird die in das Fluorzirkoniat verwandelte Erde mit Schwefelsäure erhitzt. Nach wiederholtem Glühen wird die Masse mit Wasser und Ammoniak behandelt und einige Zeit im Sieden erhalten; die Abscheidung ergiebt nach dem Glühen die Zirkonerde [RAMMELSBERG (10), vergl. auch HORNBERGER (7) und CLASSEN (167)]. Für die Bestimmung der Zirkonerde in Mineralien, die bloss geringe Mengen von Zirkonium enthalten, bietet Wasserstoffsuperoxyd (s. Zirkoniumperoxyd) nach BAILAY ein Trennungsmittel (108 u. 206). Eine sehr verdünnte Lösung erzeugt keinen Niederschlag, dagegen fällt eine ziemlich concentrirte Lösung das Zirkon vollständig. Eisen und Thonerde werden nicht niedergeschlagen, wie von CLÈVE (107) gezeigt worden ist. Titan erzeugt eine Färbung, aber keine Fällung; daher lässt sich das Zirkon aus einer Titansalz haltenden Flüssigkeit völlig frei von Titan aus-

scheiden. Ebenso wenig scheinen Niob und Tantal, Zinn und Silicium, Elemente, welche gewöhnlich mit Zirkonium vorkommen, mittelst Wasserstoffsuperoxyds einen Niederschlag zu liefern.

Trennung der Zirkonerde von Eisen. Um Zirkonerde von Eisenoxyd zu trennen, wandte RAMMELSBERG (10) und vor ihm A. STROHMEYER (89) und WEIBULL (171) Natriumhyposulfit an; ersterer (10) verfuhr dabei in der Weise, dass die Lösung des Zirkonsalzes damit versetzt und so lange zum Sieden erhitzt wurde, bis keine schweflige Säure mehr entwich; der nach dem Erkalten abfiltrirte Niederschlag enthält nach dem Trocknen reine Zirkonerde. BERTHIER (87) schlug eine Methode vor, nach der ein Gemenge von hydratischer Zirkonerde und Schwefeleisen mit schwefliger Säure zu behandeln ist. (Vergl. auch H. RÖSE, Lehrb. d. quant. Analyse II, pag. 231). HORNBERGER (7), CLASSEN (167, 170, 196) und LINNEMANN (51) bei Zirkoniumchlorid.

Trennung der Zirkonerde von Niobsäure, Eisenoxyd und Manganoxyd s. HERMANN (65), FRESENIUS (176).

Trennung des Zirkoniums von Aluminium. J. THOMAS DAVIS (203 u. 204) begründet eine Trennungsmethode dieser beiden Körper auf die Fällbarkeit des Zirkoniums durch Alkalijodat. Die Fällung ist so vollständig, dass im Filtrat durch Ammoniak kein Zirkonium mehr nachgewiesen werden kann, während Aluminiumjodat, wie bereits von BERZELIUS (205) erwähnt ist, an der Luft zerfliesslich und nicht fällbar ist.

Die Trennung wird in der Weise vollzogen, dass die salzsaure Lösung — 0·1 Grm. ZrO_2 auf 100 Cbcm. — mit Natriumcarbonat so lange versetzt wird, bis ein bleibender Niederschlag entsteht; dieser wird sodann in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst und Natriumjodat im Ueberschuss zugesetzt. Nach dem Erhitzen der Lösung, und nachdem letztere 12 Stunden stehen gelassen wurde, wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen [s. auch (211)].

Trennung der Zirkonerde von Tantal- und Niobsäure, Cer- und Yttriumerden. Nach RAMMELSBERG (172) ist Zirkonerde durch ihre Löslichkeit in Schwefelsäure von Tantal- und Niobsäure und durch das Verhalten der ersteren gegen Oxalsäure von Cer- und Yttriumerden zu trennen. Ebenderselbe empfiehlt Natriumhyposulfit (10) zur Trennung der Cer- und Yttriummetalle von Zirkoniumoxyd. Dieses Reagens ist ebenfalls von HERMANN (15) angewandt worden; nach ihm erfolgt die Scheidung von den genannten Substanzen fast vollständig, wenn ihre Lösung damit gekocht wird, und zwar muss letztere soweit verdünnt sein, dass sich kein Ceriumhyposulfit ausscheiden kann. Es ist nöthig, dass auf 1 Thl. der Oxyde 100 Thle. Wasser kommen, worauf die Lösung mit 4 Thln. krystallisirtem, unterschwefligsaurem Natron auf 1 Thl. der Oxyde versetzt und gekocht wird. Titansäure und Thorerde werden ebenfalls durch Natriumhyposulfit gefällt; sie werden dann, wie folgt, von einander getrennt:

HERMANN (15) versetzt diese Erden mit oxalsaurem Ammoniumoxyd, wodurch die Thorerde als Oxalat gefällt wird, während Zirkoniumoxyd in Lösung bleibt. Nachdem Thoriumoxalat abfiltrirt ist, wird Zirkoniumoxyd durch Ammoniak ausgeschieden. Ueber die Trennung der Zirkonerde von Gallium, s. LECOQ DE BOISBAUDRAN (140), über die Trennung von Thorium, Aluminium, Beryllium von Zirkonerde, s. dieses Handwörterbuch (191) unter »Thorium«.

Trennung der Zirkonerde von Titansäure. Wird eine Lösung von Titansäure und Zirkoniumoxyd in Ammoniumoxalat mit Ammoniumcarbonat ver-

setzt, so fällt eine Verbindung, die nach HERMANN (192) $\frac{1}{6}$ titansaure Zirkonerde darstellt (s. dort). Wenn man letzteren Körper in Chlorwasserstoffsäure löst, so krystallisirt aus der Lösung völlig reine, salzsaure Zirkonerde, während Titansäure in Lösung bleibt. STREIT und B. FRANZ (18) wenden zur Ausscheidung der Titansäure aus einer Mischung mit Zirkonsäure das Verfahren von FORBES (19) an. Siehe auch WELLER (174), in diesem Handwörterbuch »Titan« (173), und PISANI (207 u. 208). G. PRAUSNITZ.

Zucker.*) Bei der ausserordentlichen Ausdehnung, welche das Studium der Zuckerarten und der Derivate derselben, der Kohlenhydrate, neuerdings gewonnen hat, und bei den hervorragenden Entdeckungen und Aufschlüssen der letzten Jahre erscheint es angezeigt, unter der Bezeichnung »*Zucker*« eine Ergänzung der im Bd. VI des Handwörterbuchs gegebenen Uebersicht der »*Kohlenhydrate*« zu bringen, um jene Uebersicht bis zum augenblicklichen Standpunkte der Wissenschaft zu vervollständigen.

In Folge der Resultate neuer Forschungen, und besonders der bahnbrechenden Untersuchungen von E. FISCHER, muss die Definition der »*Kohlenhydrate*« anders gefasst werden, als es früher geschah.

Es gehören zu den Kohlenhydraten jetzt nicht nur diejenigen Stoffe, welche neben 6 At. Kohlenstoff den Wasserstoff und den Sauerstoff im Verhältniss des Wassers enthalten, indifferent sind (also neutral oder fast neutral reagiren) und die unten folgenden allgemeinen Eigenschaften zeigen, sondern auch manche ähnliche Stoffe, welche andere Zahlen als sechs für die Kohlenstoffatome aufweisen, und es kann die Zahl für den Kohlenstoff von 4 bis 9 oder weiter schwanken.

Die allbekannten, früher von mir als »wahre Kohlenhydrate« zusammengefassten Stoffe, welche 6 At. Kohlenstoff oder Multipla derselben enthalten, werden jetzt als »Hexa-Kohlenhydrate« oder wohl auch noch als »eigentliche Kohlenhydrate« bezeichnet, und zu ihnen gehören die meisten in der Natur vorkommenden derartigen Stoffe, wie Stärke und die gewöhnlichen Zuckerarten.

Es existiren, wie gesagt, jedoch auch Kohlenhydrate mit 4, 5, 7, 8, 9 At. Kohlenstoff (oder Vielfachen dieser Zahlen), und hierzu gehören die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, sowie die von E. FISCHER synthetisch hergestellten Zuckerarten, $C_7H_{14}O_7$, $C_8H_{16}O_8$ u. s. w.; sie und ihre Derivate werden Penta-, Hepta-, Octo- etc. Kohlenhydrate genannt, und analog ist weiter $C_4H_8O_4$ die Formel eines Tetra-Kohlenhydrates u. s. w.

Die reducirenden einfachen Zuckerarten (Monosaccharide) mit eben so viel Sauerstoff wie Kohlenstoff werden mit dem generellen Namen Glycose belegt, während man für den wichtigsten Körper dieser Art, den Traubenzucker, am besten nach E. FISCHER den Namen Glucose (nicht Glycose) anwendet; und ich glaube, dass auf diese Weise, nämlich durch Reservirung von Glycose als Collectivname, Verwirrung am besten vermieden werden kann.

Glycosen mit 6 At. Kohlenstoff werden Hexa-Glycosen oder nach E. FISCHER's Vorschlage kurz Hexosen genannt; solche mit 5 At. Kohlenstoff nach WHEELER und TOLLENS Penta-Glycosen oder kürzer nach FISCHER Pentosen; solche mit C_7 resp. C_8 werden Heptosen und Octosen genannt etc.

*) Die Literaturangaben zu diesem Artikel stehen am Ende desselben.

Die Formeln und Moleküle der Substanzen der einzelnen Gruppen enthalten entweder die Grundzahl selbst, also in der Hexa-Gruppe 6 At. Kohlenstoff, oder aber Multipla derselben, wie C_{12}, C_{18} etc., bis zu theilweise sehr grossen Zahlen hinauf, und so sind auch in der Penta-Gruppe C_5, C_{10}, C_{15} etc. vorhanden.

Weiter mögen Moleküle existiren, welche aus Einzelgruppen verschiedener Natur zusammengesetzt sind, und es sind so Moleküle denkbar, welche zugleich Einzelgruppen mit 5, 6, 7 etc. Kohlenstoffatomen enthalten, wodurch eine sehr grosse Mannigfaltigkeit hervorgebracht werden kann.

Allgemeine Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Diese sind die im 6. Bd. des Handwörterbuchs auf pag. 17 verzeichneten, nur muss man die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure *Lävulinsäure* zu geben, für die Hexa-Kohlenhydrate reserviren, denn die übrigen Kohlenhydrate geben auf diese Weise keine Lävulinsäure; vielleicht geben die Kohlenhydrate mit C_4, C_7, C_8 beim Behandeln mit Säuren andere für sie charakteristische Stoffe, worauf z. B. die Beobachtung deutet, dass die Penta-Kohlenhydrate beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

Die Fähigkeit, mit Hefe in Berührung Zerfall zu Kohlensäure und Alkohol, d. h. *Gährung* zu erleiden, ist nicht allgemein verbreitet, und, soweit jetzt bekannt ist, zeigen nach E. Fischer (1) ausser den Hexosen nur die Nonosen und die Glycerose [s. a. Grimaux (2)] mit Hefe lebhafte Gährung.

Gemeinsam sind den Kohlenhydraten noch eine Reihe von anderen Eigenschaften. Z. B. sind in wasserfreiem Aceton Zuckerarten schwer löslich oder fast unlöslich, in wässrigem Aceton sind sie dagegen löslich. Lösungen von Dextrose, Maltose, Rohrzucker lösen viel Aceton, aber nicht unbegrenzt, indem der Ueberschuss an Aceton sich abscheidet [s. Krug und Elroy (3)].

Wie die mehrwerthigen Alkohole (Glycerin, Mannit etc.) bewirken auch die Zuckerarten nach Donath (4) beim Mischen mit Boraxlösungen das Verschwinden der alkalischen und Auftreten von saurer Reaction gegen Lakmustinktur. Dies ist jedoch nur in der Kälte der Fall, und beim Erhitzen der gerötheten Flüssigkeit zum Kochen stellt sich die Blaufärbung wieder her (5).

Optische Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Auch die Penta-, Hepta-, Octo- etc. Kohlenhydrate sind meistens optisch aktiv, und es ist von E. Fischer nachgewiesen worden, dass im Einklange mit den von van t'Hoff und Lebel aufgestellten Sätzen von allen optisch aktiven Glycosen zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehende Modifikationen existiren, so dass die Glycosen in zwei mit d und l bezeichneten Reihen existiren; wenn gleiche Mengen der betreffenden d- und l-Glycosen gemengt werden, resultirt ein inaktives Gemisch und zuweilen eine inaktive Verbindung beider Glycosen, und E. Fischer (6) bezeichnet diese inaktiven Substanzen, einerlei, ob sie nur ein Gemenge oder aber eine racemische Verbindung bilden, mit i.

Folglich finden sich die optischen Verhältnisse der Weinsäure in der Zuckergruppe wieder, und, wie die d- und l-Weinsäure die inaktive Traubensäure *(acide racémique)* liefern, so entstehen die racemischen Glycosen aus d- und l-Glycosen.

Die inaktiven Gemenge und die racemischen Verbindungen lassen sich auf diese oder jene Weise in ihre Componenten zerlegen.

Neben diesen inaktiven Verbindungen existiren nun (wie auch bei der Weinsäure) zuweilen noch durch die innere Lagerung inaktive Modifikationen, welche nicht in aktive Stoffe zerlegt werden können (7), z. B. die Schleimsäure, welche der inaktiven, nicht zerlegbaren Weinsäure entspricht*).

Die eigenthümliche (s. Handwörterb. VI, pag. 29) mit Birotation resp. Halbrotation bezeichnete Erscheirung, dass manche Zuckerarten gleich nach der Auflösung anders drehen als längere Zeit nachher, ist von PARCUS und TOLLENS (8), SCHNELLE und TOLLENS (9), JACOBI und E. FISCHER (10) näher untersucht worden. PARCUS und TOLLENS fanden für

	Anfangsdrehung	Constante Drehung
Dextrose	bis 105°	52·6°
Lävulose	„ —104°	—92·0°
Galactose	„ 117·5°	80·4°
Milchzucker	„ 82·9°	52·5°
Maltose-Anhydrid	„ 118·7°	137·0°
Arabinose	„ 156·6°	104·5°
Xylose	„ 78·6°	19·2°

Also sehr bedeutende Veränderlichkeit, und die Anfangsdrehung würde bei noch schnellerem Operiren in niedrigerer Temperatur noch mehr different gefunden worden sein, wie es auch die von den Verfassern gezeichneten Curven andeuten.

Rhamnose [SCHNELLE und TOLLENS (9), JACOBI und FISCHER (10)] dreht anfangs —8°, später +9·4°, Fucose [GÜNTHER und TOLLENS (11)] dreht anfangs —112°, später —77°.

Da das Verhältniss von Anfangs- zu Enddrehung meist nicht wie 2:1, resp. 1:2 sich verhält, ist statt des Ausdrucks Bi- und Halbrotation passender Multirotation oder auch Mehr- und Wenigerdrehung zu sagen.

HAMMERSCHMIDT (12) hat das von PARCUS und TOLLENS beobachtete Zurückgehen der Anfangsdrehungen mathematisch behandelt und durch Formeln ausgedrückt, mittelst welcher er die Anfangsdrehungen berechnet; er kommt zu den Zahlen

	Mittel der Anfangsdrehung	Annäherndes Verhältniss von Anfangsdrehung zu Enddrehung
Dextrose	112·5°	2:1
Galactose	121·6°	3:2
Milchzucker	86·2°	5:3
Maltose	118·2°	5:6
Arabinose	175·1°	5:3
Xylose	94·4°	5:1

Worin die Ursache der Weniger- oder Mehrdrehung liegt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Ob es in der festen, krystallisirten Substanz grössere Molekülcomplexe sind, welche sich nach der Auflösung allmählich zertheilen (HAMMERSCHMIDT), ob die sich auflösende Substanz, welche die Anfangsdrehung zeigt, allmählich Wasser aufnimmt und sich in wasserhaltige, constant drehende Substanz umwandelt (FISCHER), ob umgekehrt die sich lösende Substanz sofort

*) Zweckmässiger würde es wohl sein, solche inaktiven Substanzen nur so lange mit i zu bezeichnen, als man Näheres darüber nicht weiss; die racemischen Verbindungen aber durch das Zeichen r, die der Mesoweinsäure entsprechenden Körper durch das Zeichen m zu unterscheiden, während die inaktiven Körper das Zeichen i beibehalten (vergl. LADENBURG, Ber. 27, pag. 853; 28, pag. 163). D. Red.

Wasser aufnimmt, und die so entstandene mehr oder weniger drehende Substanz dann in der Lösung unter Wasserverlust in die constant drehende Substanz übergeht [BECHAMP (13), TOLLENS (14)], ist ungewiss.

Wie C. SCHULZE und TOLLENS (15) gefunden haben, werden sowohl Weniger- als Mehrdrehung vollständig aufgehoben, wenn man zur Lösung des Zuckers nicht Wasser, sondern Ammoniaklösung anwendet. Concentrirte Ammoniaklösung bringt sogar etwas Verminderung hervor, 0·1 proc. Ammoniak aber giebt sofort die mit Wasser als Lösungsmittel erst nach längerer Zeit auftretende constante Drehung.

Der beim Umrechnen von Graden der deutschen Polarisationsapparate mit Keilcompensation (Saccharometergrade nach VENTZKE-SCHEIBLER, SCHMIDT und HAENSCH) auf Kreisgrade im Natriumlicht (D), ist bei Rohrzuckerlösungen und Substanzen mit gleicher Dispersion etwas geringer als meist angenommen, nämlich nach RIMBACH (16) 0·344; die englischen Chemiker nehmen zur Umrechnung auf Kreisgrade in das mittlere Gelb des Tageslichtes (j) den Faktor 0·384 an [s. O'SULLIVAN (17)]. [Besser wäre, wenn allgemein mittelst 0·346 oder auch 0·344 auf $(\alpha)_D$ gerechnet und so Uebereinstimmung erzielt würde (TOLLENS)].

Die molekulare Refraction und Dispersion (18) von Zuckerarten und Mannit hat GLADSTONE bestimmt, und LANDOLT (19) hat die Drehung von Rohrzuckerlösungen in Licht verschiedener Farben und somit die Dispersion untersucht. Verschiedenfarbiges, homogenes Licht wurde mit Hilfe von »Strahlenfiltern«, d. h. von Lösungen verschiedener Stoffe und Farben, welche nur Licht von ganz bestimmter Wellenlänge hindurchlassen, hervorgebracht; z. B. homogenes Gelb mittelst dreier hintereinander geschalteter Lösungen von Nickelsulfat, Kaliummonochromat und Kaliumpermanganat von genau angegebener Concentration und Schichtendicke.

Kohlenhydrate absorbiren einige Theile des ultravioletten Spectrums [HARTLY (20)].

Als Leuchtflamme für den Polarisationsapparat benutzt E. FISCHER (19a) statt des Natriumlichtes das Gasglühlicht.

Zur Scalenbeleuchtung der Apparate eignet sich sehr eine ziemlich weit abstehende Lampe mit einem gebogenen Glasstabe, welcher das Licht auf die Scala wirft (SCHMIDT und HAENSCH).

Constitution der Glycosen.

In Hinsicht der Constitution, Structur oder Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls der Glycosen, (sei es $C_5H_{10}O_5$, $C_6H_{12}O_6$, $C_7H_{14}O_7$), ist Gewissheit auch jetzt nicht vorhanden (s. Handwörterb. VI, pag. 19).

E. FISCHER nimmt in den meisten Fällen die sogen. Aldehyd-Struktur, d. h. eine endständige Gruppe COH an, welche der Träger der reducirenden Eigenschaften dieser Glycosen ist, und FISCHER bezeichnet diese Glycosen als Aldosen.

In anderen Glycosen, speciell der Lävulose (Fructose), ist nach FISCHER eine Ketongruppe CO, und an dieser eine CH_2OH-Gruppe vorhanden. Diese Glycosen werden Ketosen genannt.

Andererseits sind von COLLEY sowie von TOLLENS die sogen. Aethylenoxyd-Formeln aufgestellt, bei welcher keine Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden ist, wohl aber ein Sauerstoffatom, welches (wie bei den Lactosen) zwei Kohlenstoffatome, von welchen eins die Hydroxylgruppe, OH, besitzt, verbindet.

FISCHER baut auf die Aldehyd- und Keton-Lagerung seine structur-chemischen Formeln (s. u.) und führt auch die Benennungen (3a) an, welche die Glycosen unter Zugrundelegung der Beschlüsse der Genfer Conferenz erhalten müssen: so

müssen hiernach die Pentosen Pentantretrolal, die Hexosen Hexanpentolal, die Heptosen Heptanhexolal genannt werden u. s. w.

Zur Unterscheidung der einzelnen Pentosen, Hexosen, Heptosen u. s. w. von einander setzt man dann nach Anleitung der Configurations-Tabelle (s. u.) Zahlen hinzu, welche die Aufeinanderfolge der, sei es rechts, sei es links (oder auch oben und unten) gelagerten Wasserstoffatome und Hydroxyle ausdrücken. Wenn die COH-Gruppe oben geschrieben wird, erhält ein rechts stehendes Hydroxyl +, ein links stehendes —, z. B.

Xylose = Pentantetrolal + — + (s. pag. 641),

d-Glucose = Hexanpentolal + — + + (s. pag. 636)

[s. a. einen neuen Vorschlag von LESPIAU (20a). D. Red.].

FISCHER drückt in diesen Formeln seine structurchemischen Ansichten aus, letztere sind aber auch vereinbar mit Formeln der Glycosen, welche Aethylenoxyd-Bindung des Sauerstoffs aufweisen, wie sie in diesem Handwörterbuch Bd. VI, pag. 20, von mir bevorzugt und dargestellt sind.

Für die Aethylenoxyd-Formeln hat sich SKRAUP (21) erklärt, welcher mit Benzoylchlorid aus Dextrose (Glucose) ein Pentabenzoyl-Derivat (Dextrose-Pentabenzoat) erhielt, welches mit Phenylhydrazin kein Hydrazon oder Osazon lieferte, und welches also keine Aldehyd- oder Ketongruppe mehr enthielt. Das Pentabenzoyl-Derivat hat beim Oxydiren keine Penta-Benzoyl-Glyconsäure geliefert, und folglich ist nach SKRAUP keine COH-Gruppe vorhanden, welche die Säurebildung erleiden müsste.

Auch SOROKIN (22) hat sich für die Aethylenoxyd-Structur geäussert, und ERWIG und KÖNIGS (23) halten sie ebenfalls für die einfachste Lösung, aber RAYMAN (24), KILIANI (25) haben dagegen plaidirt.

Die für Aldehyde charakteristische Eigenschaft, durch schweflige Säure entfärbtes Fuchsin zu röthen, tritt, wie früher angegeben, mit der wie gewöhnlich, also mit einem Ueberschuss an schwefliger Säure, bereiteten »fuchsinschwefligen Säure« nicht ein, wohl aber nach VILLIENS und FAYOLLE (26), wenn dies Reagens sorgfältig ohne Ueberschuss an schwefliger Säure und Säure überhaupt bereitet ist, und zwar röthen die Aldosen das Reagens, während die Ketosen indifferent sind. Die Färbung tritt mit ziemlich grossen Quantitäten Zucker, z. B. 1 Grm. Dextrose auf 10 bis 12 Cbcm. des Reagens, ein. Lävulose und Sorbose (welche nach FISCHER Ketosen sind) färben dagegen nicht, ebenso wenig wie Rohrzucker, Milchzucker, Maltose.

Für die Aethylenoxyd-Struktur der Glucose in alkalischer Verbindung spricht nach MARCHLEWSKI (27), dass Natriumglucosat mit Phenylhydrazin kein Phenylhydrazon liefert, während Glucose allein mit Phenylhydrazin bekanntlich in Hydrazon übergeht. Folglich kann im Natriumglucosat kein CO vorhanden sein, und es ist nach MARCHLEWSKI

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_3 \\ O\!<\!\begin{array}{l} CH \\ CHONa \end{array} \end{array}$$

Glucoside sind nach MARCHLEWSKI (28) ähnlich constituirt, indem in denselben an der eben von Natrium eingenommenen Stelle sich verschiedene Radicale befinden, s. z. B. das Rubiadin-Glucosid.

E. FISCHER hält übrigens die sogen. Aethylenoxyd-Struktur für einige Derivate der Glycosen und besonders für die von ihm hergestellten Glucoside (s. u.) und für den Rohrzucker wahrscheinlich, aber nicht für die Glycosen selbst

Meiner Ansicht nach spricht ferner für die Aethylenoxyd-Lagerung, dass die Glycosen mit Schwefelwasserstoff keine Thioderivate liefern, [ERWIG und KÖNIGS (23)], obgleich dies bei Aldehyden zu erwarten wäre; und dann scheint mir die Beförderung der Anlagerung von Blausäure an die Glycosen durch Spuren von Ammoniak weiter für die Aethylenoxyd-Formeln zu sprechen, denn diese Wirkung des Ammoniaks (75) deutet auf eine innere Umwandlung im Molekül, und auf die Entstehung einer Lagerung, welche der Fixirung von Blausäure günstiger als die ursprüngliche Lagerung ist.

Solche günstige Lagerung besitzen nun Stoffe mit der Aldehyd- oder Ketongruppe, und folglich muss diese Aldehydlagerung aus einer anderen, d. h. der ursprünglich vorhandenen Aethylenoxydlagerung, erst entstehen.

Gegen die Aldehydformel der Glycosen spricht ferner der Umstand, dass nach DOEBNER (29) beim Wirken von Dextrose oder Galactose auf Brenztraubensäure und β-Naphtylamin sich (ausser der Methylverbindung, welche mit den beiden zuletzt genannten Stoffen allein entsteht) keine substituirten Naphtocinchoninsäuren bilden, während beim Erhitzen von Brenztraubensäure und β-Naphtylamin mit den verschiedensten wirklichen Aldehyden solche Naphtocinchoninsäuren, welche die mit der Aldehydgruppe verbundenen Reste der Aldehyde enthalten, entstehen.

Es ist übrigens auch denkbar, dass verschiedene Substanzen derselben Zusammensetzung existiren, deren eine die Aldehydformel besitzt, die andere aber die Aethylenoxydformel.

Diese »Isomeren« werden ähnliche Reactionen besitzen, die gleichen Osazone liefern und leicht in einander übergehen [s. a. SCHUNCK und MARCHLEWSKI (30)].

Configuration der Glycosen.

Die Isomerie der zahlreichen Glycosen beruht nach E. FISCHER zum Theil darauf, dass letztere einerseits Aldehyd-, andererseits Ketonlagerung besitzen, aber meistens darauf, dass die mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff- und Hydroxylgruppen je nach der betreffenden Glycose eine verschiedenartige Anlagerung besitzen.

Es ist dies im allgemeinen von VAN T'HOFF und LEBEL ausgesprochen, und in neuester Zeit von E. FISCHER für das Gebiet der Hexosen und Pentosen im einzelnen völlig durchgeführt.

Wie schon früher näher ausgeführt wurde, ist in allen optisch aktiven, d. h. das polarisirte Licht drehenden Substanzen, so auch in den Kohlenhydraten asymmetrischer Kohlenstoff vorhanden, d. h. ein oder mehrere Atome Kohlenstoff, deren Affinitäten durch vier verschiedene Gruppen gesättigt sind (7) (vergl. auch v. BAEYER, Ber. 27, pag. 3495; LADENBURG, Ann. 279, pag. 363. D. Red.).

Die einzelnen Kohlenstoffatome der Glycosen, welche (Handwörterb. VI, pag. 21) mit 2, 3, 4, 5 bezeichnet sind, sind asymmetrische.

Wie früher angeführt, ist es bei dem asymmetrischen Kohlenstoff nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Gruppen, welche die 4 Affinitäten des einzelnen C-Atoms sättigen, an dem C-Atom sich folgen, und es müssen von jedem Körper, welcher ein asymmetrisches C-Atom besitzt, 2 Modifikationen existiren. Bei Benutzung von stereo-chemischen Modellen, (Tetraëder oder Figuren aus 4 in einem Punkte zusammengelötheten Gummiröhrchen) sieht man leicht, dass die beiden so entstehenden Modifikationen sich zu einander verhalten wie ein Körper zu seinem Spiegelbilde, d. h. bei voll-

kommener Gleichheit der Einzeltheile ist die Anordnung um die Symmetrieebene entgegengesetzt, und Rechts ist in Links vertauscht.

Man kann auch ohne räumliches Modell dies in der Ebene darstellen, wenn man von den 4 Affinitäten des C-Atoms stets eine nach oben, eine nach unten wirken lässt und die beiden übrigen abwechselnd einmal nach rechts, einmal nach links zeichnet. Z. B. ist in der Milchsäure ein (mittleres) asymmetrisches C-Atom, welches mit CH_3, H, OH, COOH verbunden ist. Zeichnet man die beiden grösseren Gruppen, CH_3, COOH nach oben und unten, so wird man die beiden Modificationen der Milchsäure erhalten, indem man H und OH entgegengesetzt an C zeichnet, und zwar einmal nach rechts und einmal nach links [s. a. (20a)].

CH_3	CH_3
HCOH	OHCH
COOH	COOH

Ist nicht ein asymmetrischer Kohlenstoff, sondern sind deren zwei vorhanden, so müssen 4 Modifikationen entstehen, nämlich, wie z. B. bei den Trioxybuttersäuren,

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HCOH	OHCH	HCOH	OHCH
HCOH	OHCH	OHCH	HCOH
COOH	COOH	COOH	COOH

Bei 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen müssen 8 stereoisomere Modifikationen, bei 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen müssen 16 existiren.

Diese Zahlen gelten dann, wenn die beiden äusseren (nicht asymmetrischen) Kohlenstoffatome mit unter einander verschiedenen Stoffen verbunden sind, so in den obigen Beispielen und bei den Glycosen, in welchen die obere Gruppe CH_2OH, die untere COH ist. Von dem Skelette

CH_2OH
— C —
— C —
— C —
— C —
COH

lassen sich also, je nachdem H und OH rechts oder links an den asymmetrischen C-Atomen angebracht werden, 16 verschiedene Glycosen ableiten.

Von den Glycosen mit grösseren Zahlen an Kohlenstoff (n) müssen sehr viel mehr Isomere, so 32 Heptosen, 64 Octosen etc. existiren. Die Zahl der Isomeren ist also $= 2^{n-2}$

	Triosen	Tetrosen	Pentosen	Hexosen	Heptosen	Octosen	
Isomere	2	4	8	16	32	64	etc.

Dasselbe, was eben von den Aldosen, d. h. den Glycosen mit der Aldehydgruppe COH gesagt ist, gilt auch für die durch gelinde Oxydation daraus entstehenden Glyconsäuren, bei welchen COH in COOH umgewandelt ist, denn auch für diese Säuren, welche an einer Seite CH_2OH, an der anderen COOH enthalten, sind, bei 6 At. C, 16 Isomere möglich.

Erheblich reducirt sich diese Zahl, wenn die endständigen Gruppen gleich sind, wenn sie also entweder beide CH_2OH (Mannite) oder aber beide COOH (Zuckersäuren) sind (s. u. pag. 638, 639):

CH_2OH CHOH CHOH CHOH CHOH CH_2OH
Mannit, Dulcit etc.

COOH CHOH CHOH CHOH CHOH COOH
Zuckersäure, Schleimsäure etc.

oder aber wenn, wie in den Ketosen (Lävulose, Fructose), eine der mittleren Gruppen CO und folglich nicht asymmetrisch ist.

Den 16 verschiedenen Glycosen (Aldosen) entsprechen auf diese Weise nur 10 verschiedene Mannite oder Zuckersäuren, und ebenso entsprechen den 8 verschiedenen Pentosen (s. u.) nur 4 verschiedene Pentite und Säuren (Trioxyglutarsäuren), den 4 verschiedenen Tetrosen nur 3 verschiedene Säuren (Weinsäuren).

E. FISCHER (31) hat die früher bekannten und die von ihm synthetisch hergestellten Glycosen in dieses System eingereiht (s. u.).

Die Bezeichnung kann nach E. FISCHER (3a) mit senkrecht gestellter Kette und rechts und links gestellten H und OH, oder in Anlehnung an VAN T'HOFF mit + und — geschehen, z. B.

```
  COH        COH
 HCOH        C+
OHCH         C—     oder Hexanpentolal
 HCOH        C+          +—++
 HCOH        C+
  CH2OH      CH2OH
d-Glucose oder Traubenzucker

  COH        COH
 HCOH        C+
OHCH         C—     oder Pentantetrolal
 HCOH        C+          +—+
  CH2OH      CH2OH
             l-Xylose
```

oder aber mit wagerecht gestellter Kette (s. Tabelle). [s. a. (20a.)]

Folgendes ist eine Uebersicht über die Configuration der 16 möglichen Glycosen mit Aldehydlagerung (der Aldosen), und man erhält durch Ersatz von COH durch COOH (durch gelinde Oxydation mit Brom) diejenige der Glyconsäuren.

	Glycosen oder Hexosen Aldosen, $C_6H_{12}O_6$							Glyconsäuren $C_6H_{12}O_7$
1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	d-Glucose Traubenzucker	d-Gluconsäure
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COH	l-Glucose	l-Gluconsäure
3	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	d-Mannose	d-Mannonsäure

	Glycosen oder Hexosen Aldosen, $C_6H_{12}O_6$							Glyconsäuren $C_6H_{12}O_7$
4	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	H C OH	COH	l-Mannose	l-Mannonsäure
5	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	OH C H	COH	d-Gulose	d-Gulonsäure
6	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	l-Gulose	l-Gulonsäure
7	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	d-Galactose	d-Galactonsäure
8	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	COH	l-Galactose	l-Galactonsäure
9	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	d-Talose	d-Talonsäure
10	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	COH	l-Talose	l-Talonsäure
11	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	COH	d-Idose (3a)	d-Idonsäure
12	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	OH C H	COH	l-Idose	l-Idonsäure (3a)
13	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	OH C H	COH	Unbekannt	Unbekannt
14	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	H C OH	COH	Unbekannt	Unbekannt
15	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	H C OH	COH	Unbekannt	Unbekannt
16	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	COH	Unbekannt	Unbekannt

In der folgenden Tabelle finden sich die entsprechenden 6 werthigen Alkohole, von welchen 10 existiren, die nicht identisch mit anderen sind.

Mannite oder Hexite (6 werthige Alkohole) $C_6H_{14}O_6$
(10 selbstständige Isomere).

1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	CH_2OH	d-Sorbit	Aus d-Lävulose neben d-Mannit. Aus d-Glucose und aus Sorbose neben Mannit, identisch mit 5	1
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	CH_2OH	l-Sorbit	Aus l-Gulose	2
3	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	OH C H	CH_2OH	d-Mannit	Aus Lävulose und Sorbose neben d-Sorbit Aus d-Mannose	3
4	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	H C OH	CH_2OH	l-Mannit	Aus l-Mannose	4
	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	OH C H	CH_2OH	d-Sorbit	identisch mit 1	5
	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	CH_2OH	l-Sorbit	identisch mit 2	6
5 {	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	CH_2OH	Dulcit	Aus Galactose identisch mit 8	7
	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	CH_2OH	Dulcit	identisch mit 7	8
6	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	CH_2OH	d-Talit	identisch mit 13	9
7	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	CH_2OH	l-Talit	identisch mit 14	10
8	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	CH_2OH			11
9	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	OH C H	CH_2OH			12
	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	OH C H	CH_2OH	d-Talit	identisch mit 9	13
	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	H C OH	CH_2OH	l-Talit	identisch mit 10	14

10	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	H C OH	CH_2OH	Unbekannt	identisch mit 16	15
	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	CH_2OH	Unbekannt	identisch mit 15	16

In der folgenden Tabelle finden sich die Configurationen der zweibasischen Säuren, welche den Aldosen entsprechen. Es ist angegeben, welche der einzelnen Configurationen identisch sind, und man sieht, dass 10 nicht identische Formen übrig bleiben, welche den 10 Hexiten entsprechen.

Zucker- oder Schleimsäuren (zweibasische Säuren, 4 werthige Alkohole) Tetrahydroxyadipinsäuren, $C_6H_{10}O_8$.

1	COOH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COOH	d-Zuckersäure aus d-Glucose und d-Gulose	identisch mit 5	1
2	COOH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COOH	l-Zuckersäure aus l-Glucose und l-Gulose	identisch mit 6	2
3	COOH	H C OH	H C OH	OH C H	OH C H	COOH	d-Mannozuckersäure aus d-Mannose		3
4	COOH	OH C H	OH C H	H C OH	H C OH	COOH	l-Mannozuckersäure aus l-Mannose, Metazuckersäure aus Arabinosecarbonsäure		4
	COOH	OH C H	H C OH	OH C H	OH C H	COOH	d-Zuckersäure	identisch mit 1	5
	COOH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	COOH	l-Zuckersäure	identisch mit 2	6
5	COOH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	COOH	Schleimsäure aus Milchzucker, d- und l-Galactose, aus Rhamnohexonsäure	identisch mit 8	7
	COOH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	COOH	Schleimsäure	identisch mit 7	8
6	COOH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	COOH	d-Taloschleimsäure aus d-Talose	identisch mit 13	9
7	COOH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	COOH	l-Taloschleimsäure aus l-Talose, aus β-Rhamnohexonsäure	identisch mit 14	10

8	COOH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	COOH	d-Idozuckersäure (3a)		11
9	COOH	H C OH	OH C H	H C OH	OH C H	COOH	l-Idozuckersäure		12
	COOH	H C OH	H C OH	H C OH	OH C H	COOH	d-Taloschleimsäure	identisch mit 9	13
	COOH	OH C H	OH C H	OH C H	H C OH	COOH	l-Taloschleimsäure	identisch mit 10	14
0 {	COOH	H C OH	H C OH	H C OH	H C OH	COOH	Alloschleimsäure	identisch mit 16	15
	COOH	OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	COOH	Alloschleimsäure	identisch mit 15	16

In der folgenden Tabelle findet sich die Configuration der Ketosen Lävulose, Rhamnose, sowie diejenige der Glucuronsäure und des Isoglycosamins.

Ketosen (8 Isomere sind möglich).

CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	CO	CH_2OH	d-Fructose gewöhnliche Lävulose
CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	CO	CH_2OH	l-Fructose

Rhamnose, Glucuronsäure etc.

CH_3	CHOH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	Rhamnose
CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H		$CO\cdot CH_2NH_2$	Isoglycosamin
COOH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	d-Glucuronsäure
COOH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COH	vielleicht Oxygluconsäure von BOUTROUX

Wie für die Hexosen sind von E. FISCHER auch für die Pentosen und ihre Abkömmlinge die betreffenden Configurationsformeln angegeben, und die folgenden Tabellen sind eine Wiedergabe derselben.

	Pentosen, $C_5H_{10}O_5$ (8 Isomere)						Pentonsäuren*) $C_5H_{10}O_6$
1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	COH	d-Arabinose	d-Arabonsäure
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	l-Arabinose gewöhnliche Arabinose	l-Arabonsäure gewöhnliche Arabonsäure
3	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	COH	d-Xylose	d-Xylonsäure
4	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	l-Xylose gewöhnliche Xylose	l-Xylonsäure gewöhnliche Xylonsäure
5	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	Unbekannt	Unbekannt
6	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	Unbekannt	Unbekannt
7	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	COH	d-Ribose	d-Ribonsäure
8	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	l-Ribose	l-Ribonsäure gewöhnliche Ribonsäure

Pentite, $C_5H_{12}O_5$, (4 selbstständige Isomere).

1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	CH_2OH	d-Arabit identisch mit 5	1
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	CH_2OH	l-Arabit identisch mit 6	2
3	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	CH_2OH	Xylit identisch mit 4	3
	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	CH_2OH	Xylit identisch mit 3	4

*) Ersatz von COH durch COOH liefert die betreffenden Pentonsäuren.

	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	CH_2OH	d-Arabit identisch mit 1	5
	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	CH_2OH	l-Arabit identisch mit 2	6
4	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	CH_2OH	Ribit, Adonit identisch mit 8	7
	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	CH_2OH	Ribit, Adonit identisch mit 7	8

Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7$, (4 selbstständige Isomere).

1	COOH	H C OH	H C OH	OH C H	COOH	identisch mit 5	1
2	COOH	OH C H	OH C H	H C OH	COOH	l-Trioxyglutarsäure Aus l-Arabinose, Sorbose und Rhamnose aktiv, identisch mit 6	2
3	COOH	OH C H	H C OH	OH C H	COOH	l-Xylo-Trioxyglutarsäure Aus Xylose, inaktiv, identisch mit 4	3
	COOH	H C OH	OH C H	H C OH	COOH	identisch mit 3	4
	COOH	H C OH	OH C H	OH C H	COOH	identisch mit 1	5
	COOH	OH C H	H C OH	H C OH	COOH	identisch mit 2	6
4	COOH	H C OH	H C OH	H C OH	COOH	Ribo-Trioxyglutarsäure Aus Ribose, inaktiv, identisch mit 8	7
	COOH	OH C H	OH C H	OH C H	COOH	identisch mit 7	8

Die Configuration der bis jetzt wenig bekannten Tetrose lässt sich jetzt noch nicht bestimmen, doch muss sie eine der 4 in der folgenden Tabelle für die wahrscheinlich aktiven Tetrosen angegebenen sein. In der Seitencolumne findet man die betreffenden zweibasischen Säuren (Weinsäuren) und die betreffenden

vierwerthigen Alkohole [Tetrite (Erythrit)], deren Configurationen (3 Isomere) nach der Hauptcolumne leicht zu bilden sind.

	Tetrosen (4 Isomere)	Tetrite (Erythrit) und Weinsäuren (3 Isomere)
1	OH H CH_2OH C C COH H OH	Nicht identisch mit anderen, aktiv
2	H OH CH_2OH C C COH OH H	Nicht identisch mit anderen, aktiv
3	H H CH_2OH C C COH OH OH	identisch mit 4, inaktiv
4	OH OH CH_2OH C C COH H H	identisch mit 3, inaktiv

Von den Triosen muss es 2 optisch aktive geben, der Triit (Glycerin) dagegen, sowie die Tartronsäure können nur in einer Modifikation existiren.

	Triosen (2 Isomere)	Triit (Glycerin) und Tartronsäure (Isomere nicht vorhanden)
1	H CH_2OH C COH OH	identisch mit 2
2	OH CH_2OH C COH H	identisch mit 1, beide inaktiv

Ueber die Configuration einiger Heptosen und Heptonsäuren siehe E. FISCHER (3a).

Den genaueren Zusammenhang zwischen der Struktur der Zuckerarten und der Drehungsrichtung und -Grösse nachzuweisen, ist trotz der Arbeiten von E. FISCHER (32), sowie derjenigen von GUYE (33), CHAVANNE, COLSON, CRUM BROWN, PERCY FRANKLAND (34), MAC GREGOR, VAN T'HOFF u. A. über andere optisch aktive Körper noch nicht gelungen.

Molekulargrösse der Kohlenhydrate (siehe dieses Handwörterbuch Bd. VI, pag. 22).

Grosse Fortschritte sind in dieser Hinsicht für die letzten Jahre zu verzeichnen, denn es ist gelungen, auch ohne das sonst einzig gebräuchliche Mittel der Molekulargewichtsbestimmung, die Dampfdichtenahme, das Molekulargewicht und somit die Formel vieler Kohlenhydrate zu bestimmen.

RAOULT (35) hat gefunden, dass wie andere Substanzen der verschiedensten Art auch die Kohlenhydrate die Eigenschaft haben, sobald sie in Flüssigkeiten, welche erstarren oder gefrieren können, gelöst sind, den Erstarrungs- oder Gefrierpunkt dieser Lösungsmittel herabzudrücken. Ist also z. B. Zucker

in Wasser gelöst, so erstarrt dies Wasser nicht bei 0°, sondern etwas tiefer. Diese Depression des Gefrierpunkts steigt mit der Quantität der aufgelösten Substanz und ist bei gleichen Mengen der letzteren verschieden je nach der Molekulargrösse der betreffenden Substanz. Wenn die Quantität der aufgelösten Substanzen gleichbleibt, wenn also jedesmal z. B. 1 Grm. auf 100 Cbcm. Wasser angewandt wird, so ist die Depression nur abhängig von der Molekulargrösse, und zwar ist sie um so geringer, je mehr die letztere steigt. Multiplicirt man die bei Lösungen von 1 Grm. Kohlenhydrat in 100 Cbcm. Wasser beobachteten Depressionen des Gefrierpunkts des Wassers mit dem Molekulargewicht, so erhält man annähernd die Zahl 19 [nach RAOULT (36) für Rohrzucker 20·23], oder die molekulare Gefrierpunktsdepression für Wasser, und dividirt man umgekehrt 19 durch obige Depression, so erhält man das Molekulargewicht.

Von solchen Bestimmungen sind viele ausgeführt. RAOULT (37) hat Invertzucker, Rohrzucker, Milchzucker auf diese Weise geprüft. TOLLENS und F. MAYER (38) haben Raffinose, Rohrzucker, Dextrose, BROWN und MORRIS (39) verschiedene Kohlenhydrate, Arabinose, Raffinose, ferner auch schwer oder nicht krystallisirte wie Inulin, Stärke etc. untersucht; weiter sind zu nennen EKSTRAND und MAUZELIUS (40), welche Irisin, Graminin etc. untersuchten, MAQUENNE (41), GLADSTONE und HIBBERT (42), O. SCHULZ (43) etc.

Einige Resultate dieser Untersuchungen mögen hier angeführt werden:

	Formel	berechnet	gefunden
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	150	150·3 [B. u. M. (39)]
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	154·1 (T. u. M.)
Dextrose	$C_6H_{12}O_5$	180	179 (T. u. M.)
Invertzucker . . .	$C_6H_{12}O_6$	180	174·3 (B. u. M.)
Galactose	$C_6H_{12}O_6$	180	177 (B. u. M.)
Rhamnose	$C_6H_{12}O_5$, H_2O	182	—
Rohrzucker . . .	$C_{12}O_{22}O_{11}$	342	352 (RAOULT)
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	322 (B. u. M.)
Milchzucker . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$, H_2O	360	353 (T. u. M.)
Raffinose	$C_{18}H_{32}O_{16}$, $5H_2O$	598	594 (T. u. M.)
Dextrine			6480
Inulin	$C_{72}H_{124}O_{62}$	1978	2176 [B. u. M. (44)]
	$(C_6H_{10}O_5)_{18}$, H_2O	2934	2950 [L. u. D. (44a)]
			4827 [TANRET (44b)]
Amylodextrin . . .	$C_{84}H_{142}O_{71}$	2286	—
Stärke	$C_{1200}H_{2000}O_{1000}$	32400	20000 bis 30000

Bei Substanzen von relativ einfacher Zusammensetzung, wie den eigentlichen Zuckerarten, herrscht also einigermaassen Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen, und es zeigt sich weiter, dass den schwer oder nicht krystallisirenden Stoffen jedenfalls sehr grosse Formeln oder hohe Molekulargewichte zukommen; so kann der für Inulin gefundenen Zahl 2176 eine Formel $C_{78}H_{130}O_{65}$ oder $13C_6H_{10}O_5$ entsprechen. [EKSTRAND und MAUZELIUS (40) fanden auf diese Weise für Triticin $C_{36}H_{60}O_{30}$, für Graminin $C_{48}H_{80}O_{40}$, für Irisin $C_{98}H_{160}O_{80}$].

Die für Stärke gefundenen ungeheuren Zahlen lassen auf Formeln wie $C_{1200}H_{2000}O_{1000}$ schliessen, doch haben solche Schlussfolgerungen recht viel Bedenkliches.

Auch mittelst der Siedepunktsmethode lässt sich die Molekulargrösse bestimmen, indem der Siedepunkt von Wasser durch darin gelöste Stoffe, so auch durch Kohlenhydrate, erhöht wird.

Aehnlich wie bei der Gefriermethode die besprochene Gefrierpunktserniedrigung ist auch die Erhöhung des Siedepunkts umgekehrt proportional der Molekulargrösse der Substanz, und die Erhöhung des Siedepunkts von 100 Grm. Wasser, in welchen das Molekulargewicht in Grammen der betreffenden Substanz gelöst ist, beträgt ca. 5·2° C. Man arbeitet mit verdünnten Lösungen und rechnet auf obige Lösung um.

Es sind von BECKMANN (45) Mannit und Rohrzucker in dieser Hinsicht untersucht, und WILEY (45 b) hat gleichzeitig hierüber gearbeitet.

Vielleicht ist weiter zur Molekulargewichtsbestimmung die mit der Molekulargrösse wechselnde Dampfspannung und folglich Verdunstungsgrösse von Lösungen der betreffenden Stoffe in Aether, Alkohol oder — bei Kohlenhydraten — besonders Wasser zu benutzen. Man vergl. die Abh. von RAOULT (46), TAMMANN (47), WILL und BREDIG (48).

Weiter ist schon früh von DE VRIES (49) zur Ermittelung der Molekulargewichte einiger Zuckerarten eine von ihm angewandte, Plasmolyse genannte, Methode, benutzt, welche darauf beruht, dass die Wirkung, welche Lösungen verschiedener Kohlenhydrate auf die Zusammenziehung des Primordialschlauches von Pflanzenzellen, welche in diese Lösungen eingelegt sind, ausüben, je nach der Molekulargrösse der Zuckerarten verschieden sind.

Die plasmolytische Wirkung steht nämlich im umgekehrten Verhältniss zum Molekulargewicht, und, wenn man die Concentration von Lösungen von Rohrzucker einerseits und Raffinose andererseits, welche gleiche plasmolytische Wirkungen ausüben, ermittelt, so findet man, dass die Concentration der Raffinoselösung eine grössere ist, als diejenige der Rohrzuckerlösung, und zwar im Verhältniss von 1·7 : 1, und in demselben Verhältniss ist das Molekül der Raffinose grösser als dasjenige des Rohrzuckers.

LADENBURG (50) hat mittelst einer auf Beobachtung der Diffusion durch auf porösem Thon befindliche »künstliche Membranen« beruhenden Methode

für Traubenzucker 194·0,
für Rohrzucker 387·4,

also annähernde Zahlen gefunden.

Ein mit der Methode von DE VRIES verwandtes Verfahren empfiehlt LÖB (51). [S. auch HAMBURGER (52)]. Man soll in verschieden concentrirte Lösungen der verschiedenen Stoffe aus Pferdeblut abgeschiedene Blutkörperchen bringen und die Concentration ermitteln, bei welcher der Farbstoff des Blutes gerade beginnt, sich aufzulösen, während er in concentrirteren Lösungen der betreffenden Substanz sich gar nicht und in verdünnteren sich vollständig löst. In den so ermittelten Lösungen hat die betreffende Substanz gleiche Verwandtschaft zum Wasser wie der Blutfarbstoff.

Hat man nun mit verschiedenen Stoffen diese betreffenden Concentrationen ermittelt, so hat man hierdurch erfahren, welche Concentrationen der einzelnen Stoffe von gleicher Wirkung gegen Blutfarbstoff sind, d. h. man hat erfahren, welche Lösungen »isotonisch« gegen den Blutfarbstoff und gegen einander sind.

Bei Stoffen von gleicher Natur sind gleiche Anzahlen von Molekülen in Auflösung »isotonisch«, bei Stoffen verschiedener Natur (z. B. bei Salzen einerseits und Zucker andererseits) kommen gewisse Faktoren noch in Betracht.

Synthese von Kohlenhydraten (Handwörterbuch Bd. VI, pag. 25).

Die Stoffe, mit welchen schon vor mehreren Jahren die Synthese von echten Glycosen versucht worden ist, sind weiter in dieser Hinsicht untersucht worden, und es ist E. FISCHER gelungen, sowohl Traubenzucker (Dextrose, Glucose) als auch Fruchtzucker (Lävulose, Fructose) von obigen Körpern ausgehend synthetisch zu erhalten.

Der Weg ist lang und complicirt, besonders deshalb, weil zwar bald sich ein Stoff von der Zusammensetzung der Glycosen bildet, aber dieser optisch indifferent ist und nicht die Drehung der Dextrose resp. Lävulose besitzt. Diese indifferente Glycose muss also in ihre beiden entgegengesetzt drehenden Componenten gespalten werden, und eine der letzteren muss verschwinden.

Leider ist dies Spalten mit den Glycosen selbst zwar möglich, aber ohne Nutzen, denn die gewünschten Zuckerarten (Dextrose oder Lävulose der Pflanzen) verschwinden hierbei. Wohl aber ist Spaltung mit Gewinnung der gewünschten Produkte möglich bei den Säuren, welche sich von den Glycosen ableiten, aus letzteren gebildet und in letztere wieder umgewandelt werden können.

Der Weg zu den optisch aktiven wahren Glycosen der Natur ist also die Herstellung von:

a) der inaktiven Glycose
b) der inaktiven Säure (Glyconsäure).
c) Spaltung der inaktiven Säure in ihre Componenten, d- und l-Säure.
d) Entfernung von resp. d- oder l-Säure, so dass l- oder d-Säure bleibt.
e) Rückführung der Säure in die Glycose.

Complicirt wird weiter die Sache durch die Nothwendigkeit, die zuerst entstandene inaktive Glycose durch Ueberführung in Mannit und Rückführung in eine andere inaktive Glycose, welche sich besser als die erste zu der Umwandlung in Säure eignet, umzuwandeln. [Siehe den Vortrag von E. Fischer (53)].

Es ist, um diese complicirten Synthesen verständlich zu machen, nöthig, weiter auszugreifen, und die von E. Fischer in die Wissenschaft eingeführten Methoden zur Umwandlung sowie zur Abscheidung der Glycosen näher darzulegen.

Diese Methoden umfassen

a) die Oxydations- und Reductionsvorgänge in der Zuckergruppe,
b) die Reactionen mit Phenylhydrazin und
c) die Umwandlungen von Säuren in andere isomere Säuren durch Erhitzen mit organischen Basen wie Chinolin und Pyridin.

I. Oxydations- und Reductionsvorgänge in der Zuckergruppe.

Mannit, Glucose, Gluconsäure, Glucuronsäure, Zuckersäure bilden eine Reihe mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, und von Dulcit und Galactose, von Mannose, Rhamnose etc. existiren analoge Reihen (s. u.).

$C_6H_{14}O_6$, Mannit, Dulcit etc. gehen durch Oxydation mit Salpetersäure über in

$C_6H_{12}O_6$, Glycosen (Mannose, Galactose), diese gehen durch Oxydation mit Brom über in

$C_6H_{12}O_7$, Glyconsäuren (Mannonsäure, Galactonsäure), diese gehen durch weitere Oxydation über in

$C_6H_{10}O_8$, Zuckersäure (Schleimsäure etc.).

Die Zuckersäuren und Glyconsäuren gehen andererseits durch Reduction mit Natriumamalgam in die Glycosen über, und letztere weiter in die Mannite.

Hier ist besonders wichtig, dass E. Fischer (54) gefunden hat, dass die ein- und zweibasischen Säuren der Zuckergruppe, so die Glyconsäuren (Gluconsäure, Mannonsäure) und die Zuckersäuren (Zuckersäure, Schleimsäure) durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure, also in saurer Lösung, reducirt werden, ohne Zusatz von Schwefelsäure, also in neutraler Lösung, dagegen nicht. Es kommt dies daher, dass nicht die Salze der Säuren oder die Säuren selbst, wohl aber ihre zum Theil von selbst beim Stehen, zum Theil erst beim Erhitzen entstehenden Lactone die Reductionswirkung erleiden.

So entsteht z. B. aus

$$\text{Gluconsäurelacton} \qquad \text{Glucose (Traubenzucker)}$$
$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

und aus

$$\text{Zuckersäurelacton} \qquad \text{Glucuronsäure}$$
$$C_6H_8O_7 + 2H = C_6H_{10}O_7$$

Wird dann die Reduction in alkalischer Lösung fortgesetzt, so entsteht aus der Aldehydgruppe COH die Gruppe CH_2OH, und so aus

$$\text{Glucuronsäure} \qquad \text{Gulonsäure}$$
$$C_6H_{10}O_7 + 2H = C_6H_{12}O_7$$

und aus dem aus dieser in saurer Lösung entstehenden Gulonsäurelacton entsteht mit Natriumamalgam in saurer Lösung Gulose

$$\text{Gulonsäurelacton} \qquad \text{Gulose}$$
$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

ferner in alkalischer Lösung aus

$$\text{Gulose} \qquad \text{Mannit}$$
$$C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6 \text{ etc.}$$

Ausserordentlich werden diese Reductionon mit Natriumamalgam durch beständiges Schütteln, sowie auch durch grosse Reinheit des Quecksilbers, welches zur Bereitung des Natriumamalgams diente, befördert (55, 56).

II. Phenylhydrazin-Reactionen.

Weiter ist erforderlich, die Reactionen mit Phenylhydrazin, welche zur Isolirung, Charakterisirung und auch Synthese der Kohlenhydrate in Betracht kommen, hier ausführlicher darzulegen.

Wie früher (Handwörterb. VI, pag. 47) angegeben, liefern die Glycosen mit 1 Mol. Phenylhydrazin in der Kälte Glycosephenylhydrazon, mit 2 Mol. Phenylhydrazin in der Wärme Phenylglycosazon.

$$\text{I. } C_6H_{12}O_6 + H_3N_2 \cdot C_6H_5 \text{ geben } C_6H_{12}O_5 = HN_2C_6H_5 + H_2O$$
Phenylhydrazon.

$$\text{II. } C_6H_{12}O_6 + 2H_3N_2C_6H_5 \text{ geben } C_6H_{10}O_4 \begin{matrix} = HN_2C_6H_5 \\ = HN_2C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 2H.$$
Phenylosazon.

Das Phenylhydrazon (kurz gesagt Hydrazon) und das Phenylosazon (kurz Osazon) werden durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Indem beim Hydrazon H_2O und beim Osazon $2H_2O$ in Action treten, wird mittelst der H_2 derselben aus dem Rest $HN_2C_6H_5$ Phenylhydrazin zurückgebildet, welches sich mit der Salzsäure als schwerlösliches salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Der Sauerstoff des Wassers geht an den Glycoserest und bildet im Falle des Hydrazons aus $C_6H_{12}O_5$ die Glycose, $C_6H_{12}O_6$, zurück, im Falle des Osazons dagegen entsteht nicht die Glycose wieder, denn es treten zwar die beiden Sauerstoffatome, aber nicht der bei der Osazonbildung abgespaltene Wasserstoff an den Rest $C_6H_{10}O_4$. So entsteht $C_6H_{10}O_6$, d. h. Glycose $-2H$, und somit eine Serie bis jetzt nicht krystallisirt erhaltener Stoffe, welche FISCHER »Oson« nennt (zuerst hatte er sie »Oxyglycose« genannt, weil $C_6H_{10}O_6$ unter Zurechnung von Wasser zu $C_6H_{12}O_7$ wird).

Die Osone sind den Glycosen ähnlich, sie reduciren FEHLING'sche Lösung und geben sehr leicht die betr. Osazone. Mit Zinkstaub und Essigsäure nehmen sie 2 At. Wasserstoff auf und werden zu Glycose.

$$\underset{\text{Oson}}{C_6H_{10}O_6} + 2H = \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Da nun die Hydrazone oder Osazone mancher Glycosen in Wasser schwer löslich sind, so werden sie zur Abscheidung der Glycosen benutzt.

Das Hydrazon wird darauf mit Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Glycose, das Osazon mit Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Oson umgewandelt, und aus letzterem wird die Glycose durch Hydrogenisation regenerirt.

Hier zeigt sich nun die merkwürdige Thatsache, dass zwar bei der Bildung der Hydrazone keine Complikation stattfindet, bei derjenigen der Osazone dagegen Vorgänge sich zeigen, welche bewirken, dass aus drei verschiedenen Glycosen (Glucose, Lävulose, Mannose) sich ein und dasselbe Osazon (Glycosazon) bildet. Natürlich liefert dies nachher nur ein Oson und eine Glycose, welche sich als Lävulose (Fructose) erwiesen hat.

Das Fällen von Dextrose und von Mannose mit Phenylhydrazin in der Wärme und das Zersetzen der Osazone liefert also Lävulose, und folglich bewirkt man auf diese Weise eine Umwandlung von Dextrose und Mannose in Lävulose.

Folgende Formeln werden dies in FISCHER's Sinne repräsentiren:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH_2OH \\ \text{Lävulose} \end{array} \begin{array}{l} + H_3N_2C_6H_5 \\ \\ + H_3N_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C{:}HN_2C_6H_5 + H_2O \\ CH{:}H\cdot N_2C_6H_5 + H_2O + 2H \\ \text{Glycosazon (Schmp. 204°).} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COH \\ \text{Dextrose} \\ \text{Mannose} \end{array} \begin{array}{l} + H_3N_2C_6H_5 \\ \\ + H_3N_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C{:}HN_2C_6H_5 \\ CH{:}HN_2C_6H_4 \\ \text{Glycosazon (Schmp. 204°)} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C{:}H\cdot N_2C_6H_5 \\ CH{:}H\cdot N_2C_6H_5 \\ \text{Glycosazon} \end{array} \begin{array}{l} + 2HCl \\ \\ + 2H_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CHO \\ \text{Glycoson} \end{array} \begin{array}{l} + 2H_2N_2C_6H_5\cdot HCl \\ \text{Salzsaures Phenylhydrazin} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ COH \\ \text{Glycoson} \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH_2OH \\ \text{Lävulose, Fructose.} \end{array}$$

MAQUENNE (57) hat bestimmt, wie viel Osazon die Zuckerarten geben, wenn man 1 Grm. Zucker mit 100 Cbcm. Wasser und 5 Cbcm. einer Lösung von je 40 Grm. Phenylhydrazin und Eisessig zu 100 Cbcm. eine Stunde lang im Wasserbade kocht.

1 Grm. folgender Zucker	gaben Osazon
Sorbose	0·82 Grm.
Fructose	0·70 „
Xylose	0·40 „
Glucose	0·32 „
Arabinose	0·27 „
Galactose	0·23 „
Rhamnose kryst.	0·15 „
Milchzucker kryst.	0·11 „
Maltose	0·11 „

E. FISCHER (58) sowie PANORMOFF (59) erhielten bei 1½stündigem Erhitzen bei Glucose 85—90—99% der Glucose an Osazon. LINTNER und DÜLL (44a) erhielten aus 1 Grm. Lävulose 1·6 Grm. Osazon.

Ferner mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Schmelzpunkte der Osazone und Hydrazone von FISCHER (60) stets bei schnellem Erhitzen (z. B. von 20° bis 195° 3 Min.) bestimmt sind. Erhitzt man langsam, so können, wie BEYTHIEN und TOLLENS (61) und auch MAQUENNE (62) angeben, die Schmelzpunkte bis 20° zu niedrig gefunden werden.

III. Umwandlung von Säuren in einander durch Erhitzen mit organischen Basen (Chinolin, Pyridin).

Ebenso wichtig wie die Phenylhydrazinfällungen und die Umwandlung einiger Glycosen in andere mit Hilfe des Durchganges durch das Osazon ist die Umwandlung verschiedener Säuren, welche der einen Glycose angehören, in Isomere, welche zu einer anderen Glycose gehören, denn man muss, da man aus den Glycosen zu den betreffenden Säuren und aus den Säuren zu den betreffenden Glycosen gelangen kann, hierdurch auch den Grund zur Umwandlung in eine andere Glycose gelegt haben, weil die Umwandlung der einen Säure in die andere bewirkt, dass aus der letzteren ein anderer Zucker entsteht als derjenige, von dem man ausgegangen ist.

Diese Umwandlung der Säuren geschieht auf Wegen, welche durch die Untersuchungen von PASTEUR über die Umwandlung optisch aktiver Stoffe in andere gezeigt sind.

Man bewirkt sie durch Erhitzen der Säuren mit Chinolin oder Pyridin auf ziemlich hohe Temperatur, so wird z. B. die der Mannose angehörende Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, theilweise in die isomere Gluconsäure, welche der Glucose angehört, umgewandelt, und andererseits wird, falls man Gluconsäure mit Chinolin erhitzt, diese ebenfalls theilweise in Mannonsäure übergeführt.

In beiden Fällen entsteht also dasselbe Gemenge, in welchem die Produkte im Gleichgewichte sind. Dieses Gemenge lässt sich in seine Bestandtheile trennen, indem man durch Zusatz von Baryt das Chinolin oder Pyridin abscheidet und letztere dann durch Einleiten von Wasserdampf forttreibt, darauf den Baryt entfernt und die beiden Säuren an Brucin bindet. Es krystallisirt dann das mannonsaure Brucin aus, während das gluconsaure Brucin in Lösung bleibt.

Hat man es in anderen Fällen mit Glycosen zu thun, welche durch Compensation inaktiv sind, d. h. aus einem Gemenge oder auch einer sehr losen Verbindung von rechts- und linksdrehender Substanz bestehen, so kann man diese trennen, indem man sie durch Oxydation in ein inaktives Gemenge von Monosäuren der Glycosen (Glyconsäuren) umwandelt, dies in seine Bestandtheile trennt, indem man z. B. durch Zusatz von Strychnin die Strychnin-

salze bildet und diese durch Krystallisation trennt. Durch Reduction der getrennten Säuren auf die oben angegebene Weise erhält man dann die betreffenden Glycosen, und durch systematisch fortgesetzte derartige Umwandlungen kann man schliesslich jede aktive oder inaktive Glycose in jede andere umwandeln.

E. FISCHER hat eine Reihe derartiger Umwandlungen ausgeführt, besonders aber dieselben bei der oben berührten Synthese von Kohlenhydraten aus anderen einfacher zusammengesetzten Stoffen benutzt.

IV. Synthese von wahren Glycosen (Hexosen) aus Substanzen mit weniger Kohlenstoff.

Früher (Handwörterb. VI, pag. 25) ist angegeben, dass optisch inaktive, nicht krystallisirende, aber stark reducirende Stoffe auf dreierlei Weise erhalten worden sind,

a) aus Formaldehyd mit alkalischen Stoffen,

b) aus Acroleïnbromid mit Barytwasser,

c) aus durch Bleioxyd und Brom oxydirtem Glycerin, welches die sogen. »Glycerose«, d. h. nach FISCHER ein Gemenge von Glycerinsäurealdehyd,

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ COH \end{matrix}$$

, und Dioxyaceton,

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CO \\ CH_2OH \end{matrix}$$

, enthält. Die so hergestellten Syrupe geben mit Phenylhydrazin Niederschläge, aus welchen FISCHER die Osazone der α-Acrose und der β-Acrose abgeschieden hat [s. auch GRIMAUX (63)]. Neuerdings hat STONE (64) etwas eines bei 200° schmelzenden Osazons und eines gährungsfähigen Zuckers aus in alkalischer Lösung elektrolytisch oxydirtem Glycerin erhalten [s. auch DEHN (3a), pag. 3197].

Nach neueren Forschungen FISCHER's (65) ist das aus obigen Syrupen erhaltene α-Acrosazon i-Glycosazon, d. h. es derivirt (ausser von i-Glucose und i-Mannose) von der i-Fructose, welche aus d- und l-Fructose besteht.

Aus dem obigen Osazon erhält man durch Zersetzung mit Salzsäure das i-Glycoson, aus diesem mit Zinkstaub und Essigsäure die i-Fructose (i-Lävulose).

Um von der i-Fructose zu der d-Fructose, d. h. der gewöhnlichen Lävulose, zu gelangen, giebt es bis jetzt keinen einfachen Weg, da es nicht möglich ist, das obige Gemenge (resp. die lose Verbindung) so zu zerlegen, dass man d-Fructose erhält.

Wohl aber kann man hieraus durch Oxydation Säuren herstellen, diese in die d- und l-Modifikation trennen und dann die getrennten beiden Säuren einzeln in die entsprechenden Glycosen umwandeln.

Um aus i-Fructose zu einer Säure mit C_6 zu gelangen, hat E. FISCHER (da die Fructose bei direktem Oxydiren mit Brom oder Salpetersäure unter Kohlenstoffabspaltung zerfällt), dieselbe mit Natriumamalgam erst in i-Mannit umgewandelt, und dann aus diesem mit verdünnter Salpetersäure i-Mannose erhalten, welche als Hydrazon isolirt worden ist. Die rein erhaltene i-Mannose gab bei der Oxydation mit Brom i-Mannonsäure.

Um zu den aktiven Mannonsäuren zu gelangen, hat FISCHER die Krystallisation der Strychnin- und der Morphinsalze benutzt; denn l-Mannonsaures Strychnin und d-Mannonsaures Morphin sind schwerer löslich als ihre Isomeren.

Die aus den Strychnin- oder Morphinsalzen abgeschiedenen Säuren liefern dann mit Natriumamalgam und Schwefelsäure resp. d-Mannose und l-Mannose.

d-Mannose ist die gewöhnliche Mannose und identisch mit der aus Steinnüssen, Salep oder Mannit gewonnenen (s. u.).

Um zur synthetischen d-Fructose, d. h. zur gewöhnlichen Lävulose, zu gelangen, ist aus der d-Mannose das Osazon hergestellt, aus diesem mit Salzsäure das Oson, und aus dem letzteren mit Zink und Essigsäure die betreffende Glycose, diese hat sich identisch mit d-Fructose, d. h. der gewöhnlichen linksdrehenden Lävulose aus Inulin oder Invertzucker erwiesen.

Weitläufiger noch ist der Weg zum Traubenzucker oder der Dextrose (d-Glucose nach FISCHER).

Um diesen zu erhalten, ist die theilweise Umwandlung der d-Mannonsäure in d-Gluconsäure mittelst Erhitzen mit Chinolin benutzt worden.

Die d-Gluconsäure ist dann mit Natriumamalgam in saurer Lösung in d-Glucose, d. h. den wahren rechtsdrehenden, gährungsfähigen Traubenzucker (Dextrose) umgewandelt worden.

In Kürze lässt sich das eben Angeführte im Folgenden wiederholen.

A. Substanzen, welche sich in $C_6H_{12}O_6$ umwandeln lassen, sind:

a) Formaldehyd, CH_2O. Aus Methylalkohol durch Oxydation.

b) Acroleïnbromid, $C_3H_4O \cdot Br_2$.

c) Glycerinoxydationsprodukte (Glycerose und Glycerinsäurealdehyd), $C_3H_6O_3$.

Aus Formaldehyd und auch aus den übrigen genannten Substanzen entsteht mit alkalischen Stoffen (Kalk, Magnesia, Baryt, Bleioxyd) z. Thl. bei gelinder Erwärmung als Gemenge von reducirenden Zuckern die sogen. Formose Löw's oder das Methylenitan
($6CH_2O = C_6H_{12}O_6$; $2C_3H_4O \cdot Br_2 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + 4HBr$; $2C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6$).

Dies Gemenge hält α-Acrose.

B. Isolirung der α-Acrose und Umwandlung derselben in Mannose, Lävulose, Dextrose.

α-Acrosesyrup
(Phenylhydrazin)
|
i-Glycosazon
(Conc. Salzsäure)
|
i-Glycoson
(Zink u. Essigsäure)
|
i-Fructose, inaktive Lävulose
(Natriumamalgam in alkal. Flüssigkeit)
|
i-Mannit
(Oxydation mit Salpetersäure, Fällung als Hydrazon)
|
i-Mannose
(Oxydation mit Brom)
|
i-Mannonsäure

(Krystallisation der Strychnin- resp. Morphiumsalze pag. 650) → l-Mannonsäure od. Arabinosecarbonsäure.

→ d-Mannonsäure
(Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit)
|
d-Mannose
(Phenylhydrazin
|
d-Glycosazon
(Conc. Salzsäure)
|
d-Glycoson
(Zink u. Essigsäure)
|
d-Fructose od. wahre linksdrehende, gährungsfähige Lävulose.

(Erhitzen mit Chinolin) → d-Gluconsäure
(Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit)
|
d-Glucose oder wahre rechtsdrehende, gährungsfähige Dextrose.

Bildung der Kohlenhydrate in der Natur.

Ueber die Ursache und den Mechanismns der Bildung von Stärke und Glycosen aus der Kohlensäure der Luft in den Pflanzen durch die Chlorophyll haltenden Zellen der Blätter ist wenig neueres bekannt, nur sind hier die Versuche von BACH (65) zu bemerken, welcher beim Stellen von Wasser mit Kohlensäure an die Sonne bei Gegenwart von Uranacetat die Gegenwart von aktivem Sauerstoff und von Formaldehyd beobachtete; aus letzterem würden dann die Kohlenhydrate entstehen [vergl. auch ERLENMEYER (66)]. Siehe weiter STOHMANN's (67) Ansichten, nach welchen der vorübergehend entstehende Formaldehyd mit vorhandenen Protoplasmastoffen hochcomplicirte Moleküle bildet, bei deren Zerfall dann u. a. Stärke entsteht.

Die in den Blättern sich zeigenden Produkte der Assimilation sind von vielen Pflanzen-Physiologen und Chemikern genau studirt, und hieraus sind Schlüsse auf die stattfindenden Vorgänge gezogen.

Als besonders hübsch möge die neue Arbeit von BROWN und MORRIS (68) über die Chemie und Physiologie der Laubblätter erwähnt werden, in welcher sich eine Uebersicht der ausgedehnten Litteratur über diesen Gegenstand findet [z. B. ARTH. MEYER (69) PRUNET].

Es enthalten die Blätter von Kartoffeln, Sonnenblumen, *Tropaeolum majus* etc. neben Stärke mehr oder weniger an Rohrzucker, Glucose, Fructose, Maltose, und zwar wechseln die Mengen je nach den Tageszeiten und je nachdem die Blätter am Stamme oder aber abgeschnitten, sei es am Lichte, sei es im Dunkeln, aufbewahrt werden. (Pentosen waren nicht vorhanden, s. Pentosen).

BROWN und MORRIS fanden z. B. in den Blättern von *Tropaeolum majus*:

	5 Uhr Morgens gepflückt (Nicht insolirt)		5 Uhr Abends gepflückt (Am Sonnenlicht insolirt)
	a gleich getrocknet %	b 12 Stunden insolirt, dann getrocknet %	c getrocknet %
Stärke	1·23	3·91	4·59
Rohrzucker	4·65	8·85	3·86
Glucose (Dextrose) .	0·97	1·20	0·00
Fructose (Lävulose) .	2·99	6·44	0·39
Maltose	1·18	0·69	5·33
Zucker Sa.	9·79	17·18	9·58

Sie glauben, dass Rohrzucker das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure sei, dieser geht z. Thl. schnell durch den Blattstiel in die Pflanze, ein Theil wird aber in Stärke (entsteht diese aus Rohrzucker oder aber aus intermediär entstandener Dextrose? TOLLENS) verwandelt und diese ist dann durch Jod zu entdecken (c.).

Ein anderer Theil wird in Dextrose und Lävulose verwandelt, und auch diese wandern schnell in den Stamm.

Wird die Wanderung in den Stamm dadurch gehindert, dass die Blätter abgepflückt sind (b), so häuft sich Rohrzucker an.

Die Stärke, welche entstanden war, wird aber stets durch die in den Blättern nie fehlenden Fermente (nach BROWN und MORRIS Diastase) langsam

wieder aufgelöst und in Maltose verwandelt, welche in erheblicher Menge vorhanden ist (b) und ihrerseits weiter wandert, wenn die Blätter an der Pflanze befindlich sind.

Im Dunkeln findet bekanntlich keine Assimilation statt, im Gegentheil zeigt sich Oxydation durch die Athmung der Pflanzenblätter, und folglich sind Morgens vor der Sonnenbelichtung (a) weniger Kohlenhydrate in dem Blatte vorhanden als Abends, und ebenso ist in Blättern, welche abgeschnitten im Dunkeln bewahrt waren, weniger Kohlenhydrat enthalten, als in frisch abgepflückten, (s. andere Beispiele von BR. und M.). Die Wirkung der Fermente auf die Stärke geht im Dunkeln wie am Tage vor sich und vermindert die Stärke.

In anderen Pflanzen, wie Orchis-Arten, *Allium porrum* [ARTH. MEYER (70)] wird keine Stärke sichtbar, wohl aber ist Invertzucker vorhanden, und zuweilen — so in *Yucca filamentosa* — ist Sinistrin (Inulin) als vorübergehend abgelagerter Speicherungsstoff enthalten. S. auch Stärke.

Aus den aus den Blättern fortgeschafften Kohlenhydraten bildet sich dann die Stärke, resp. der Rohrzucker oder das Inulin etc. der Reservestoffbehälter; ob hierbei Umwandlung der Glycosen in einander oder Zerstörung der nicht aus Stärke oder Inulin zu erhaltenden betreffenden Glycosen durch die Athmung oder sonstige Thätigkeit der Pflanze stattfindet, ist ungewiss.

Zu den Synthesen von Kohlenhydraten gehören auch die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man abgeschnittene Blätter verschiedener Pflanzen auf oder in Lösungen verschiedener Substanzen legt.

Wie in Lösungen von anderen Kohlenhydraten (68), so bildet sich unter diesen Umständen auch aus Glycerin Stärke. In verdünnten Formaldehydlösungen ist dies nicht der Fall. Der Formaldehyd ist vielmehr den Pflanzen schädlich; wohl aber erfüllen nach BOKORNY (71) Spirogyra-Zellen sich in Lösungen von Methylal und von Methylalkohol (72) mit Stärke.

Ausgeschnittene Embryos von Gerste entwickeln sich auf bis 4 proc. Lösungen von Rohrzucker und Maltose sehr gut, weniger auf Lösungen anderer Zucker, wie Dextrose, Lävulose, Raffinose, kaum auf Galactose, nicht auf Milchzucker, ebenfalls nicht auf Mannit und Glycerin [BROWN und MORRIS (73)].

Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten aus einfacheren.

Mit Erfolg ist von E. FISCHER diese Synthese durch Combination der von KILIANI (74) eingeführten Addition von Blausäure an Zuckerarten und Ueberführung der Additionsprodukte in kohlenstoffreichere Zucker-Carbonsäuren mit FISCHER's Reduction der (durch Erhitzen in Lactone übergeführten) Säuren mittelst Natriumamalgams in saurer Lösung ausgeführt. (Die Addition von Blausäure wird nach KILIANI (75) durch Zugabe von wenig Ammoniak sehr erleichtert).

So ist z. B. aus Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, durch Blausäureaddition die Arabinose-Carbonsäure (l-Mannonsäure), $C_6H_{12}O_7$, und aus deren Lacton, $C_6H_{10}O_6$, durch Wasserstoffaddition die l-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, erhalten (76).

Wie FISCHER bemerkt, entstehen hierbei 2 stereoisomere Produkte, so neben l-Mannonsäure auch l-Gluconsäure, und diese beiden Säuren liefern dann 2 stereoisomere Zucker, nämlich die l-Mannose und die l-Glucose.

Diese beiden Produkte entstehen häufig in sehr ungleichen Mengen, so dass

man zuweilen nur eins gewinnen kann, und je nach der Temperatur schwanken die zu erhaltenden Mengen bedeutend.

Lässt man nun auf die so erhaltenen an Kohlenstoff reicheren Zuckerarten wieder Blausäure wirken, so führt man wieder Kohlenstoff ein, und die so erhaltene Säure liefert den um noch ein Kohlenstoffatom reicheren Zucker (oder es liefern vielmehr die beiden entstandenen Säuren 2 Isomere). Durch Wiederholung der obigen Operationen gelangt man dann zu Zuckerarten, welche 3 Atome Kohlenstoff mehr als das Ausgangsmaterial enthalten.

E. FISCHER hat diese Operationen ausser an der Arabinose und Xylose an der Mannose, der Galactose, der d-Glucose, der Rhamnose, der Fructose und ganz neuerdings der Galactose ausgeführt und auf diese Weise z. B. aus der Glucose, $C_6H_{12}O_6$, die Glucose-Carbonsäure oder Heptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, und aus dieser die Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhalten.

Ferner aus der Heptose die Octonsäure, $C_8H_{16}O_9$, und Octose, $C_8H_{16}O_8$. Endlich die Nononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$, und Nonose, $C_9H_{18}O_9$.

Nach der Herkunft aus Glucose, Mannose etc. werden die so erhaltenen Substanzen mit den Vorsilben Gluco-, Manno-, Gala-, Rhamno- etc. versehen, z. B. Gluco-Octonsäure, Manno-Heptose, Rhamno-Heptonsäure (s. über diese Benennung bei Rhamnose), Gala-Heptose etc., und man sieht, welche Mannigfaltigkeit diese Art der Synthese bietet.

Synthese complicirterer Gruppen durch Combination von Glycosen mit einander.

Andere Arten der Synthese betreffen das Combiniren verschiedener oder auch derselben schon vorgebildeten Kohlenhydratgruppen mit einander, so dass Complexe höheren Grades entstehen. In dieser Hinsicht ist neuerdings die Synthese der Isomaltose von E. FISCHER (77) zu verzeichnen, welche aus Dextrose mit concentrirter Salzsäure entsteht und durch Behandeln mit Hefe, wobei noch vorhandene Dextrose weggährt, sowie mittelst des Osazons, welches heiss löslicher als kalt ist, gereinigt wird. [s. ferner die Bildung von WOHL's Lävulosin (78)].

Solches Combiniren verschiedener C_6-Gruppen (oder auch anderer) zu höheren Complexen mag mehrfach vorkommen und z. Thl. die Ursache sein, dass unvorsichtig oder lange mit Säuren behandelte Zuckerarten zuweilen schlecht krystallisiren oder auch ihre Polarisation ändern, indem diese entstandenen Beimengungen ihren Einfluss äussern. WOHL (78) bezeichnet diese Erscheinung, welche der Hydrolyse oder Trennung in Einzelgruppen unter Wasseraufnahme gerade entgegengesetzt ist, mit dem Namen »Reversion« als Gegensatz zu der Hydrolyse oder »Inversion« des Rohrzuckers, und HERMANN sowie E. SCHULZE (79) benutzen den Namen »hydrolytische Synthese«. [Ich habe früher von »synthetischen« oder »componirenden Fermenten« gesprochen (Handwörterb. VI, pag. 105)].

Eine von BALLO (80) angegebene Synthese, die Entstehung von Isoarabinsäure, $C_6H_{10}O_5$, beim Erhitzen von Weinsäure mit Eisenvitriol in wässriger Lösung ist von SCHEIBLER und MITTELMAYER (81), sowie von CONRAD (82) als unbegründet erwiesen; es entsteht zwar eine von der Weinsäure verschiedene Säure, deren Salze, speciell das Calciumsalz, leichter löslich sind als die Tartrate, die Säure geht aber sehr leicht in Weinsäure wieder über und ist wahrscheinlich eine durch Zusammenlegen mehrerer Moleküle Weinsäure entstandene Anhydrid- oder Lactonsäure.

Verbrennungswärme der Kohlenhydrate.

Ueber die Verbrennungswärme der Kohlenhydrate (Handwörterb. VI, pag. 20) haben in den letzten Jahren BERTHELOT und seine Mitarbeiter und besonders STOHMANN (83) gearbeitet. Die neuen Zahlen sind folgende:

Substanz	cal. f. 1 Grm.	Cal. (1 Cal. = 1000 cal.) für 1 Mol. in Grm.
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$	3722 (ST.)	558·3 (ST.)
	3714 (B.)	557·1 [B. (84)]
Xylose, $C_5H_{10}O_5$	3746 (ST.)	561·9 (ST.)
	3740 (B.)	560·7 (B.)
Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$	4379·3 (ST.)	718·5 (ST.)
Rhamnose (kryst.) $C_6H_{12}O_5 + H_2O$	3909·2 (ST.)	711·8 (ST.)
Fucose, $C_6H_{12}O_5$	4340·9 (ST.)	712·2 (ST.)
Dextrose, $C_6H_{12}O_6$	3742·6 (ST.)	673·7 (ST.)
		677·2 [B. (85)].
Galactose, $C_6H_{12}O_6$	3721·5 (ST.)	669·9 (ST.)
Lävulose, $C_6H_{12}O_6$	3755 (ST.)	675·9 (ST.)
Sorbose, $C_6H_{12}O_6$	3714·5 (ST.)	668·6 (ST.)
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3955·2 (ST.)	1352·7 (ST.)
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3951·5 [ST. (86)]	
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	3736·8 (ST.)	1345·2 (ST.)
		1340·6 [GIBSON (86)]
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	3949·3 (ST.)	1350·7 (ST.)
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	3721·8 (ST.)	1339·8 (ST.)
Trehalose (anhydr.), $C_{12}H_{22}O_{11}$	3947·0 (ST.)	1349·9 (ST.)
Trehalose (kryst.), $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$	3550·3 (ST.)	1345·3 (ST.)
Raffinose (anhydr.), $C_{18}H_{32}O_{16}$	4020·8 (ST.)	2026·5 (ST.)
	4020 (B.)	2026·1 [B. (84)].
Raffinose (kryst.), $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$	3400·2 (ST.)	2019·7 (ST.)
Melezitose (anhydr.), $C_{18}H_{34}O_{17}$	3913·7 (ST.)	2043·0 (ST.)
Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)x$	4185·4 (ST.)	678·0 (ST.)
		673·1 [GOTTLIEB (87)]
		680·4 [B. (88)]
Stärke, $(C_6H_{10}O_5)x$	4182·5 (ST.)	677·5 (ST.)
		675·6 (GIBSON)
Dextran, $(C_6H_{10}O_5)x$	4112·3 (ST.)	666·2 (ST.)
Inulin, $C_{36}H_{62}O_{31}$	4133·5 (ST.)	4092·1 (ST.)
Glycogen (89), $(C_6H_{10}O_5)x$	4190·6 (ST.)	678·9 (ST.)
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$	4132·3 (ST.)	504·1 (ST.)
		502 (LOUGUININE)
		502·6 [B. (84)]
Arabit, $C_5H_{12}O_5$	4024·6 (ST.)	612·0 (ST.)
Mannit, $C_6H_{14}O_6$	3997·8 (ST.)	729·9 (ST.)
		720·5 (GIBSON)
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$	3975·9 (ST.)	723·9 (ST.)
Perseït, $C_7H_{16}O_7$	3942·5 (ST.)	836·1 (ST.)
Quercit, $C_6H_{12}O_5$	4293·6 (ST.)	704·4 (ST.)
		710·4 [B. (90)
Inosit, $C_6H_{12}O_6$	3679·6 (ST.)	662·3 (ST.)
		665·5 (ST.)
Saccharin, $C_6H_{10}O_5$	4055·0 (ST.)	656·9 (ST.)

Die molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Substanzen ist nach STOHMANN stets grösser als diejenige der wasserhaltigen Stoffe, z. B.

		Differenz
Rhamnoseanhydrid . .	718·5 Cal.	6·7 Cal.
Rhamnosehydrat . . .	711·8 „	

Ebenso ist die molekulare Verbrennungswärme complicirter Zuckerarten grösser als die Summe der Daten der Componenten z. B.

			Differenz
Rohrzucker		1352·7 Cal.	3·1 Cal.
Dextrose	673·7	1349·6 „	
Lävulose	675·9		

Hiernach wäre diese hydrolytische Spaltung eine exothermische Reaction, d. h. sie geht unter Abgabe von Wärme vor sich.

Gährung.

Das sehr wichtige Gebiet der Gährung der Zuckerarten ist in neuerer Zeit systematisch bearbeitet worden.

Es sind nicht nur die gewöhnliche Bierhefe, sondern auch andere Modifikationen von *Saccharomyces Cerevisiae*, sowie *Saccharomyces ellipsoïdeus, apiculatus* etc. auf ihr Verhalten zu verschiedenen Zuckerarten geprüft. Eine Zusammenstellung der älteren Litteraturangaben geben STONE und TOLLENS (91), solche der neueren Beobachtungen HANSEN u. A., JÖRGENSEN (92) und besonders E. FISCHER (93).

E. FISCHER und THIERFELDER (93) haben 12 verschiedene reingezüchtete Hefenarten auf 19 bis 20 verschiedene synthetische und natürliche Zuckerarten und synthetische »Glycoside« wirken lassen und gefunden, dass ausser der am leichtesten gährenden d-Glucose (Traubenzucker) auch die d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose (Lävulose) und ferner Rohrzucker und Maltose sehr leicht und (mit Ausnahme von *Saccharomyces membranaefaciens)* mit allen oder fast allen Hefenarten vergähren. Ebenso sind Glycerose und Mannononose, also einige Zuckerarten mit C_8 und C_9 gährfähig (Glucononose dagegen nicht). Die anders als die genannten Zuckerarten configurirten Zucker dagegen, besonders die l-Modifikationen der genannten, ferner l-Arabinose, Talose, Sorbose, Rhamnose, Glucoheptose, Glucooctose und die Glycoside (ausser dem Methyl- und Aethylglucosid, welche schwach gähren) zersetzen sich nicht mit Hefe.

Milchzucker gährt nicht mit den gewöhnlichen Hefen, dagegen mit besonderen, als »Milchzuckerhefe« von E. FISCHER, DUCLAUX, ADAMETZ u. A. beschriebenen Hefearten.

Bei allen Gährungsversuchen ist erforderlich, ausser für angemessene Temperatur und für kräftige Hefe (frische Bierhefe wirkt im allgemeinen besser, als gewöhnliche Presshefe, ebenfalls neue reingezüchtete Hefen der betreffenden Versuchsstationen) auch für gute Hefenahrung zu sorgen. Als solche können Ammoniaksalze, Fleischextrakt, Pepsin, Asparagin dienen, am einfachsten jedoch das von PASTEUR schon angewandte filtrirte Hefedecoct, welches alles zur Entwicklung der Hefe nöthige enthält (91).

Von Versuchen mit anderen Gährungsorganismen sind u. A. die Untersuchungen von KERRY und FRÄNKEL (94) anzuführen, wonach mit den Bacillen des malignen Oedems aus verschiedenen Zuckerarten, sowie aus gelöster Stärke und »Tannencellulose« Milchsäure, verschiedene Alkohole, Buttersäure etc. entstehen.

Abbau der Glycosen.

Sowie es gelungen ist, durch Blausäureaddition von einer Glycose mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zu solchen mit mehr Kohlenstoff zu gelangen, so scheint es zu gelingen, durch successive Fortnahme von je 1 At. Kohlenstoff von solchen mit 6 At. Kohlenstoff zu solchen mit 5, 4 etc. At. C zu gelangen, indem man nach WOHL (95) mittelst Hydroxylamins das Glycosoxim herstellt, dies erst acetylirt (wobei zugleich die Gruppe $CH = NOH$ in CN übergeht und also ein Cyanür oder das Nitril einer pentacetylirten Glyconsäure entsteht), und dann zersetzt. Hierbei entsteht 1 Mol. Cyanwasserstoff, wodurch 1 At. Kohlenstoff fortgeführt wird, und aus dem Rückstand lässt sich die nächst niedere Glycose isoliren.

I. $C_6H_{12}O_6 + NH_2OH = C_6H_{12}O_5:NOH + H_2O$,

II. $C_6H_{12}O_5:NOH + 5C_2H_4O_2 = C_5H_6(C_2H_3O_2)_5CN + 6H_2O$,

III. $C_5H_6(C_2H_3O_2)_5CN + 5H_2O = C_5H_{10}O_5 + CNH + 5C_2H_4O_2$.

Die Reaction ist von WOHL mit Glucose (Traubenzucker) ausgeführt. Aus 25 Grm. Glucosoxim, 25 Grm. Natriumacetat, 100 Grm. Essigsäureanhydrid erhält man das Cyanacetat oder das Pentacetylgluconsäurenitril (s. o. II. u. III.), und aus diesem mit Kalilauge oder mit Salzsäure die Pentose in unreinem Zustande. Besser versetzt man das Cyanacetat mit ammoniakalischer Silberoxydlösung, so entstehen Cyansilber und Acetamid, und die entstehende Pentose bleibt mit Acetamid verbunden. Um dies Acetamid zu zersetzen, erhitzt man mit verdünnter Schwefelsäure; nach Entfernung der Schwefelsäure, der Essigsäure, des Ammoniaks und nach dem Eindampfen krystallisirt die Pentose, und zwar linksdrehende d-Arabinose.

Analoger Weise hat WOHL die gewöhnliche oder l-Arabinose mit Hydroxylamin behandelt und das Oxim nachher acetylirt, er hat so ein Tetracetylarabonsäurenitril und anscheinend eine Tetrose erhalten.

Uebersicht der einzelnen Kohlenhydrate.

Zu den früher bekannten Kohlenhydraten sind einige neue aus Naturprodukten gewonnene gekommen, ferner aber eine beträchtliche Menge synthetisch hergestellter (s. o.), darunter auch solcher, welche nicht C_6, sondern eine andere Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen.

Nach E. FISCHER benennt man die Glycosen nach der darin enthaltenen Anzahl Kohlenstoffatome (s. o.) und nennt somit die gewöhnlichen Glycosen $C_6H_{12}O_6$ Hexosen, die Körper $C_5H_{10}O_5$ Pentosen, die Körper $C_4H_8O_4$ Tetrosen, $C_7H_{14}O_7$ wird Heptose, $C_8H_{16}O_8$ Octose, $C_9H_{18}O_9$ Nonose genannt. Statt dieser Namen kann man, wenngleich weniger kurz, z. B. die Pentosen auch Pentaglycosen nennen (96).

Die complicirteren Kohlenhydrate, welche mehrere Einzelgruppen mit je 6 At. C enthalten, empfiehlt SCHEIBLER je nach der Zahl der Einzelgruppen biose, triose etc. zu nennen, und ich habe früher von Disacchariden und Polysacchariden im Gegensatze zu den einfachen Glycosen oder Monosacchariden gesprochen. Ich werde letztere Eintheilung im Ganzen beibehalten, jedoch, wenn einem Körper, der sicher nur zwei Einzelglycosen enthält, ein nicht zu langer Name gegeben werden muss, die Benennung biose benutzen, welche Benennung keine Verwechselung zulässt, bei der Benennung »Triose« ist zu bemerken, dass unter Triose die Glycose mit 3 At. Kohlenstoff (Glycerose) jetzt verstanden wird.

Auffindung und Scheidung der Kohlenhydrate durch chemische Reactionen.

Lösliche Kohlenhydrate und speciell Zuckerarten kann man mit Hilfe der von IHL und MOLISCH eingeführten Farbenreactionen durch Schichten von den betreffenden mit etwas einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol etc. gemischten Lösungen auf concentrirte Schwefelsäure entdecken, und dies ist von NEITZEL (97) sogar für quantitative Bestimmungen empfohlen (s. a. Rohrzucker).

Bei der Prüfung auf einzelne Kohlenhydrate benutzt man die besonders von TOLLENS (98) und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten systematischen Reactionen.

a) Nachweiss von Hexakohlenhydrat im allgemeinen.

Wie besonders von WEHMER und TOLLENS (99) nachgewiesen, geben die Hexosen, d. h. die früher als »wahre« Glycosen betrachteten Zuckerarten und die Stoffe, aus welchen sie hydrolytisch entstehen, beim Erhitzen mit Säuren Lävulinsäure, die Pentosen, Eiweissstoffe etc. dagegen geben diese Säure nicht.

Man erhitzt folglich eine nicht zu kleine Menge der betreffenden Substanz (5 bis 20 Grm.) mit 100 Cbcm. 18proc. Salzsäure (spec. Gew. 1·09 bis 1·10) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 18 Stunden im kochenden Wasserbade und prüft die vom Humin abfiltrirte Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether und Herstellen von Zink- und Silbersalz auf Lävulinsäure.

Sehr kleine Mengen von Hexakohlenhydraten werden auf diese Weise nicht entdeckt.

Durch die Lävulinsäurereaction sind Kohlenhydratgruppen nicht nur in vegetabilischen, sondern auch in animalischen Substanzen nachgewiesen, so von WEHMER und TOLLENS im Knorpel, von KOSSEL und NEUMANN (100) in der Adenylsäure aus der Thymusdrüse.

Aus eigentlichen Eiweissstoffen, wie Fibrin etc., ist die Herstellung von Lävulinsäure noch nicht gelungen.

b) Nachweis von Pentosen und Pentakohlenhydraten (101). Dieser geschieht durch Destillation mit 12proc. Salzsäure (1·06 spec. Gew.) und Prüfung des Destillates auf viel Furfurol mittelst Anilinacetates.

Bei Gegenwart von Pentosen oder von Substanzen, welche sie durch Hydrolyse geben, tritt starke Röthung des Anilinacetats ein. Zu bedenken ist hierbei, dass die meisten Zuckerarten Spuren Furfurol liefern, und dass auch Glycuronsäure reichliche Mengen Furfurol giebt. Siehe das Genauere hierüber und über Farbenreactionen mit Phloroglucin und Salzsäure bei Pentose.

c) Nachweis von Glucose (Dextrose) (102). Dieser geschieht durch Oxydation mit Salpetersäure und Prüfung auf Zuckersäure.

5 Grm. der betreffenden Substanz werden mit 25 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand wird auf die Fähigkeit, beim Sättigen mit kohlensaurem Kali in der Wärme und Ansäuern mit Essigsäure saures zuckersaures Kalium zu geben, aus welchem man zuckersaures Silber herstellt, geprüft.

E. FISCHER hat darauf aufmerksam gemacht, dass ausser der gewöhnlichen d-Glucose auch d-Gulose und Glucuronsäure Zuckersäure liefern, und folglich der obige Schluss etwas eingeschränkt werden muss.

d) Nachweis von Fructose (Lävulose) (103). Hierzu dienen die SELIWANOFF'sche Reaction mit Resorcin und Salzsäure (s. Handwörterb. VI, pag. 64), sowie Behandlung der Syrupe mit Alkohol und Aether, welche letzteren vorzugsweise die linksdrehende Fructose lösen (104).

e) Nachweis von Galactose (105). Dieser geschieht durch Oxydation mit Salpetersäure und Prüfung auf Schleimsäure nach KENT, RISCHBIETH, CREYDT, HÄDICKE und TOLLENS (98). 5 Grm. der betreffenden Substanz und 60 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden in Bechergläsern von 5·7 Cbcm. Durchmesser, welche sich im Wasserbade befinden, so lange erwärmt, bis die Höhe der Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ reducirt ist. Am folgenden Morgen hat sich bei Gegenwart von Galactose (oder von Galactosegruppen in complicirten Kohlenhydraten) Schleimsäure abgeschieden, welche mit wenig mehr als 10 Cbcm. Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und mit dem Filter gewogen wird.

Auf diese Weise erhält man aus Galactose nahe 75$\frac{0}{0}$ ihres Gewichtes an Schleimsäure, und zwar einerlei, ob die Galactose als solche oder ob, wie im Milchzucker oder der Raffinose, Galactosegruppen vorhanden sind.

Ein Abdampfen mit weniger Salpetersäure in Schalen zum Trocknen hat RUDOLPH und TOLLENS*) zwar nicht ganz schlechte, aber doch weniger gleichmässige Resultate geliefert.

Sind in den zu untersuchenden Stoffen Verunreinigungen vorhanden, welche sich in Salpetersäure nicht lösen, oder Absätze geben, so Cellulose oder Kalksalze, so muss man aus der abgeschiedenen und abfiltrirten Substanz die Schleimsäure extrahiren, indem man sie mit dem Filter in einer Lösung von kohlensaurem Ammonium erwärmt, das Filtrat in einer Schale bis fast zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure ansäuert und die so gefällte Schleimsäure mit wenig Wasser auswäscht und auf gewogenem Filter wägt (RUDOLPH und TOLLENS).

Es ist bei dieser Reaction stets zu bedenken, dass Schleimsäure sowohl aus gewöhnlicher oder d-Galactose als auch aus l- und i-Galactose entstehen kann, sowie dass E. FISCHER neuerdings auch aus Rhamnohexonsäure Schleimsäure erhalten hat.

f) Nachweis von Mannose. Dieser geschieht nach FISCHER (106) und nach REISS (107) mittelst essigsauren Phenylhydrazins, welches in der Kälte oder sehr gelinder Wärme das schwerlösliche Mannose-Hydrazon liefert.

Nach obigen und ähnlichen Methoden haben besonders E. SCHULZE und seine Mitarbeiter mehrfach Vegetabilien untersucht, und übersichtlich finden sich die Verfahren u. a. in KÖHLER's (108) Untersuchungen von Myrrhen-Gummi beschrieben.

Hydrolyse der zusammengesetzten Kohlenhydrate.

Die Di- und Polysaccharide zerlegen sich bekanntlich beim Behandeln mit Säuren oder Fermenten unter Aufnahme von Wasser, indem sie zwei oder mehrere Moleküle von Glycosen liefern, z. B.:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

$$\underset{\text{Raffinose.}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6$$

Diese Spaltung geht, wenn mehr als 2 Einzelgruppen in dem complicirten Molekül vorhanden sind, in 2 Phasen vor sich, indem z. B. aus der Raffinose unter Aufnahme von $1H_2O$ neben $C_6H_{12}O_6$ die Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$, Melibiose oder Raffinobiose [SCHEIBLER (109)], entsteht, und erst bei stärkerer oder längerer Hydrolyse zerlegt sich diese ihrerseits unter Bildung von $2C_6H_{12}O_6$.

*) Persönl. Mittheilung.

Bei diesen Hydrolysen ist leider nicht immer zu verhüten, dass ein Theil der gebildeten Glycosen während der nothwendigerweise längere Zeit dauernden Operation sich zersetzt, indem, wie z. B. besonders aus Lävulose, Huminsubstanz entsteht, oder aber die entstandenen Glycosen sich durch theilweise Abspaltung von Wasser zu höheren Complexen, welche aber verschieden von der Ausgangssubstanz sind, wieder vereinigen [s. o. Reversion (110)].

Man erhält somit fast stets Verluste an den beim Hydrolysiren entstehenden Glycosen, und diese Verluste können $\frac{1}{3}$ und mehr betragen und somit recht bedeutend sein [s. z. B. WINTERSTEIN (111)].

Auch beim einfachen Abdampfen auf dem Wasserbade verändern sich manche Kohlenhydrate und Glycosen, und man wendet deshalb vortheilhaft zur Concentration von Lösungen das Vacuum an, und zwar entweder Retorten mit evacuirter Vorlage oder besondere Apparate, welche z. B. von C. SCHULZE und TOLLENS (112) und von SOXHLET (113) angegeben sind.

Einzelbeschreibung der Kohlenhydrate und ihrer Derivate.

I. Monosaccharide oder Glycosen.

In Betreff der Configuration der Einzelstoffe wird auf pag. 634 u. ff. verwiesen.

1. **Diose**, $C_2H_{21}O_2$. Als Diose kann der Glycol-Aldehyd gelten, welchen E. FISCHER und LANDSTEINER (124) neuerdings untersucht haben, und dessen Osazon $C_{14}H_{14}N_4$ bei 169 bis 170° schmilzt.

Er reducirt FEHLING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, färbt sich mit Natron gelb und geht mit Bromwasser in Glycolsäure über.

Mit schwacher Natronlauge bildet der Glycolaldehyd in der Kälte Tetrose.

2. **Triose**, $C_3H_6O_3$.

Glycerose. Zuckerarten obiger Zusammensetzung sind noch nicht in reinem Zustande bekannt. Als Triose kann man das von GRIMAUX und besonders von E. FISCHER studirte Produkt betrachten, welches nach VAN DEEN (113b) beim Oxydiren von Glycerin entsteht, und welches FISCHER Glycerose nennt, denn es reducirt FEHLING'sche Lösung, färbt sich mit Alkali beim Erhitzen gelb, und addirt Blausäure, wobei eine Säure $C_3H_7O_3 \cdot COOH$ entsteht, und giebt mit Phenylhydrazin ein Osazon, $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$, es ist gährungsfähig und liefert hierbei Alkohol und Kohlensäure.

GRIMAUX (114) mengt Glycerin mit Platinschwarz und zuweilen etwas Wasser und findet, dass die Masse nach einigen Stunden oder Tagen FEHLING'sche Lösung so stark reducirt, als ob sie zu 30 bis 35$\frac{0}{0}$ aus Glucose bestände. Sie gährt mit Hefe, und bildet mit Salzsäure ein nicht reducirendes Condensationsprodukt, welches mit $\frac{1}{10}$ proc. Schwefelsäure beim Kochen wieder reducirend wird.

Nach FISCHER (115) oxydirt man 50 Grm. Glycerin mit 100 Grm. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew., oder man mischt nach FISCHER und TAFEL (116) 10 Thle. Glycerin, 60 Thle. Wasser, 35 Thle. krystallisirter Soda, 15 Thle. Brom, oder man trägt (117) Bleihydroxyd in Glycerin ein, fällt das Bleiglycerat mit Alkohol aus, und lässt Bromdampf darauf wirken. Alkohol zieht dann die Glycerose aus. S. auch STONE (118).

Die erhaltenen Syrupe versetzt man mit essigsaurem Phenylhydrazin (115), worauf sie im Laufe von 24 Stunden eine teigige Masse geben, aus welcher Benzol Harz löst und das Osazon zurücklässt, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt rein ist.

Glycerosazon, $C_3H_4O\cdot(N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe, lange Blättchen. Schmp. 131°. In Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig leicht löslich.

Glycerose-Syrup giebt nach E. FISCHER und TAFEL (119) durch Addition von Blausäure ein Cyanhydrin und aus diesem durch Zersetzung mit Salzsäure und Erhitzen mit Baryt ein schwerlösliches Gemenge von Bariumsalzen, aus welchem als Hauptbestandtheil Trihydroxyisobuttersäure, $C_4H_8O_5$, in Gestalt des Calciumsalzes, $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ isolirt wurde. Es ist dies ein Beweis, dass der Hauptbestandtheil der Glycerose Dihydroxyaceton, $CH_2OH\cdot CO\cdot CH_2OH$, ist.

Aus der Mutterlauge wurde eine geringe Menge eines Bleisalzes erhalten, welches vielleicht der isomeren Erythroglucinsäure angehört und vom Glycerinaldehyd, $CH_2OH\cdot CHOH\cdot COH$, abstammen kann.

Durch Condensation mit Natronlauge entsteht aus Glycerose ein Syrup, in welchem i-Glycose oder α-Acrose vorhanden ist (s. Fructose-Anhang).

Anhang zu Triose.

Acetylcarbinol, $C_3H_6O_2$ oder CH_3COCH_2OH (Handwörterb. VI, pag. 41), jene Substanz, welche aus gechlortem Aceton entsteht, und deren Constitution derjenigen, welche von E. FISCHER der Lävulose zugeschrieben wird, sehr ähnlich ist, wurde von PERKIN (120) rein erhalten als dicker Syrup, welcher im Vacuum bei 105°, bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedet und FELING'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Natriumamalgam bildet Propylenglycol.

Osazon, $C_3H_4(N_2H\cdot C_6H_5)_2$, s. VON PECHMANN (121), LAUBMANN (122).

3. **Tetrose, $C_4H_8O_4$. Erythrose.**

Eine Tetrose entsteht nach E. FISCHER bei gelinder Oxydation des Erythrites. Man erhitzt nach E. FISCHER und TAFEL (123) 5 Grm. Erythrit mit 10 Grm. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew. auf dem Wasserbade. Nach beendigter Reaction versetzt man mit etwas Harnstoff, neutralisirt und fällt mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade das

Tetrosazon, $C_4H_6O_2(N_2H\cdot C_6H_5)_2$, welches, aus Benzol umkrystallisirt, gelbe, zu Kugeln vereinigte Nädelchen bildet, bei 166 bis 167° schmilzt und die gewöhnlichen Eigenschaften zeigt.

Wahrscheinlich dasselbe Produkt entsteht nach E. FISCHER und LANDSTEINER (124) synthetisch aus Glycolaldehyd.

Eine Lösung von Glycolaldehyd, welche aus Bromaldehydlösung mit Baryt bei 0° gewonnen ist, wird bei 0° mit so viel Natron versetzt, dass 1 ⅌ NaOH vorhanden ist. Nach 15 stündigem Stehen bei 0° ist die Reaction des Glycolaldehyds, Reduction von FEHLING'scher Lösung in der Kälte, verschwunden und Tetrose entstanden.

Man säuert mit Essigsäure an und fällt mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade das

Tetrosazon, $C_4H_6O_2\cdot(N_2H\cdot C_6H_5)_2$, welches nach dem Reinigen mit Aether und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Benzol gelbe Nädelchen bildet und bei 166 bis 168° schmilzt.

Ferner hat WOHL (125) durch Abbau der Arabinose mittelst des Oxims eine Tetrose erhalten, diese jedoch noch nicht beschrieben.

Phenyltetrose, $C_6H_5\cdot C_4H_7O_4$.

Eine Tetrose, in welcher statt eines am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms sich eine Gruppe C_6H_5 befindet. Sie ist von FISCHER und STEWART (126) erhalten, indem sie das Lacton der entsprechenden Säure, der Phenyltri-

hydroxybuttersäure, mittelst Natriumamalgams in mit Schwefelsäure schwach sauer gehaltener Lösung reducirten.

5 Grm. Lacton,
30 Grm. Alkohol,
40 Grm. Wasser,
100 Grm. 2½proc. Natriumamalgam

wurden angewandt. Farbloser Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen.

Hydrazon, $C_{10}H_{12}O_3 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, bildet sich leicht aus concentrirter Lösung des Zuckers mit essigsaurem Phenylhydrazin. Selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich, Schmp. 154°.

4. **Pentosen** oder **Pentaglycosen**, $C_5H_{10}O_5$.

Diese Stoffe, von welchen zwei (Arabinose und Xylose) bis jetzt aus vegetabilischen Stoffen hergestellt sind, sind in der Natur sehr verbreitet, sie finden sich in Blättern, Stengeln, holzigen Organen, Früchten und scheinen besonders in der verholzten Zellwand nie zu fehlen.

Freilich sind die Pentosen meist nicht als solche in den Naturstoffen vorhanden, sondern in condensirterer, vorzugsweise nicht in Wasser löslicher Form als sogen. Muttersubstanzen der Pentosen oder als Pentosane, und diese mögen sich zu den Pentosen so verhalten wie z. B. Stärke zu Glucose. Durch Erwärmen mit verdünnter Säure gehen die Pentosane hydrolytisch in die betreffenden Pentosen über. Jeder Pentose entspricht ein besonderes Pentosan, der Arabinose entspricht das Araban, der Xylose das Xylan (oder Xylosan). Die Pentosane sind vielleicht mit Cellulose in den Pflanzen verbunden.

Ob die Pentosen wie die Hexosen in den Blättern der Pflanzen durch Assimilation aus der Kohlensäure der Luft entstehen oder nicht, ist nicht ganz entschieden, doch ist diese Entstehung durch Assimilation unwahrscheinlich, denn BROWN und MORRIS (128) fanden keine Pentosen in den von ihnen auf Kohlehydraten untersuchten Blättern, und DE CHALMOT (127) hat gefunden, dass Blätter (von der Eiche, vom Mais) Abends nicht mehr Pentosan enthalten als bei Sonnenaufgang, sondern im Gegentheil eher etwas weniger desselben, folglich haben die Pentosane sich nicht während der Beleuchtung des Tages gebildet, was bei den gewöhnlichen Zuckerarten der Fall ist.

Auch mir scheint wahrscheinlich, dass die Pentosen aus vorher gebildeten Hexosen durch Oxydation, also unter Kohlensäureabspaltung, entstehen, denn sie finden sich in grösseren Mengen besonders in etwas älteren Pflanzentheilen, speciell den verholzten Zellen, sowie in veränderten Produkten, wie den Gummiarten. Ferner spricht für die spätere Entstehung der Pentosen die anscheinend leichte Umwandlung der Hexosen in Pentosen durch Oxydation [s. WOHL (125), CROSS, BEVAN und BEADLE (130)], sowie der Umstand, dass nach DE CHALMOT (131) der Gehalt an Pentosen sich während des Keimens von Gramineensamen im Dunkeln vermehrt.

Es ist hier zu bemerken, dass man von der d-Glucose zur gewöhnlichen oder l-Xylose und von der d-Galactose zur gewöhnlichen oder l-Arabinose gelangt, wenn man die CH_2OH-Gruppe fortnimmt und die nächste Gruppe in CH_2OH umwandelt (s. Tabellen pag. 636 u. ff.). Möglicher Weise findet dies in der Natur statt, und erklärt sich auf diese Weise, dass vielfach Araban und

Galactan zusammen vorkommen, und dass in dem Buchenholz etc., welches wenig oder kein Galactan neben der von d-Glucose sich ableitenden Cellulose enthält, Xylan gefunden wird [s. DE CHALMOT (131)].

a) **l-Arabinose**, $C_5H_{10}O_5$, gewöhnliche Arabinose (Handwörterb. VI, pag. 150).

Arabinose ist ausser aus den Pentosanen der früher genannten Materialien, aus Gerste (Biertrebern) von STONE und TOLLENS (132), aus Pfirsichgummi neben Galactose von STONE (133), aus Pflaumenpectin (wahrscheinlich) von BAUER (134), aus Weizen- und Roggenkleie von STEIGER und E. SCHULZE (135), aus gummiartigen Ausschwitzungen von Zuckerrüben von v. LIPPMANN (136) neben Galactose, und zwar stets durch Hydrolyse mit 2 bis 5proc. Schwefelsäure gewonnen.

Arabinose ist nach KÖHLER (137) wahrscheinlich (als Araban) im Myrrhengummi enthalten. O'SULLIVAN erhielt sie aus dem Zwischenprodukt zwischen den von ihm in Gummiarten angenommenen Gummisäuren und Arabinose, d. h. dem in Wasser löslichen amorphen Stoffe, Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ (s. d.)

Die Muttersubstanz der Arabinose bezeichnet E. SCHULZE als Metaraban (s. d.)

Arabinose besitzt bekanntlich $(\alpha)_D = + 104$ bis $105°$, nach KANONNIKOFF (138) dagegen $+ 106{\cdot}4°$ (? T).

Arabinose zeigt starke Multirotation (s. o.) [GRIESS und HARROW (139), PARCUS und TOLLENS (140)].

Das Phenylosazon ist inaktiv, das hieraus herzustellende Arabinoson ist nach E. FISCHER (141) schwach rechtsdrehend.

Arabinose bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon mit Parabromphenylhydrazin [FISCHER (142)].

Arabinose reducirt FEHLING'sche Lösung in etwas stärkerem Maasse als Dextrose. Nach SCHEIBLER (143) reducirt 1 Mol. Arabinose (umgerechnet auf $C_5H_{10}O_5$) 4·65 At. Cu oder 1 Thl. Arabinose 1·92 bis 2·02 Thle. Cu. Nach STONE (144) ist 1 Thl. Arabinose je nach den Verhältnissen = 1·92 bis 2·00 Thle. Cu.

Nach BAUER (145) sind 0·4304 Grm. Arabinose = 100 Cbcm. FEHLNG'sche Lösung und 0·4375 Grm. = 100 Cbcm. SACHSSE'sche Flüssigkeit.

Nach OST (146) reduciren 0·050 Grm. Arabinose aus Kupferkaliumcarbonatlösung 0·152 Grm. Cu, also 1 Thl. Arabinose = ca. 3 Thle. Cu.

Mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. liefert Arabinose nach KILIANI (147) Arabonsäure, mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Salpetersäure dagegen bei stärkerem Abdampfen Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, welche als Kalksalz gewonnen wird und nach FISCHER (148) links dreht.

Der mit Natriumamalgam aus Arabinose entstehende l-Arabit $C_5H_{12}O_5$, ist verschieden von Xylit.

Beim Destilliren von Arabinose mit Schwefel- oder Salzsäure entstehen beträchtliche Mengen Furfurol, und zwar entsteht (mit Salzsäure) im Verhältniss etwas mehr Furfurol, wenn wenig Arabinose vorhanden ist. GÜNTHER und TOLLENS (149) fanden 48 bis 53% mit etwas verdünnterer Säure; mit Salzsäure von 1·06 spec. Gew. fanden DE CHALMOT und TOLLENS (149) 49 bis 53%, und FLINT und TOLLENS (150) fanden kürzlich, dass man aus dem Phenylhydrazon des mit Phenylhydrazin gefällten Furfurols die vorhanden gewesene Arabinose nach der Formel

Arabinosehydrazon × 1·229 + 0·0177

erhält, diese Formel ist von MANN nud TOLLENS (151) durch die folgende

Arabinosehydrazon × 1·2126

ersetzt worden.

Mit Hefe gährt Arabinose nicht [s. SCHEIBLER, v. LIPPMANN, STONE und TOLLENS (152)], aber mit *Bacillus aethaceticus* giebt sie nach FRANKLAND und MAC GREGOR (153) Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure und (in durch Quecksilber verschlossenen Gefässen) Ameisensäure, daneben Kohlensäure, Wasserstoff, Spuren Bernsteinsäure etc.

Arabinose geht nach EBSTEIN (154), CREMER (155) und SALKOWSKI (156), wenn sie von gesunden oder kranken Menschen genossen wird, bald theilweise in den Harn über, in welchem sie Reduction und Pentaglycosenreaction bewirkt.

Auch nach Genuss von Stoffen, welche hydrolytisch Pentosen entstehen lassen, so von Gummi arabicum, und ferner von Pflaumen etc., welche Pectin enthalten, tritt im Harn Pentaglycosenreaction auf.

Normaler Harn giebt zuweilen Pentaglycosenreaction, und ebenfalls gab diese der Harn eines Morphinisten; aus diesem Harn wurde ein gegen 160° schmelzendes Osazon gewonnen [SALKOWSKI und JASTROWITZ (157)].

Nach CREMER (129) zeigt jeder oder fast jeder menschliche Harn nach dem Klären mit Blutkohle die Pentosenspectralreaction, wenn man ihn mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt.

Als Ersatz für anderen Zucker können die Pentosen nach EBSTEIN beim Diabetes nicht dienen.

Arabinosetetracetat, $C_5H_6O(C_2H_3O_2)_4$ (158), wurde mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhalten. Amorph, löslich in Alkohol, nicht in Wasser. $(\alpha)_D = +26{\cdot}4°$.

Arabinosebenzoat entsteht nach STONE mit Benzoylchlorid und Natron. Amorphe Flocken, Schmp. 68 bis 69°.

Arabinoseäthylmercaptal (159). Analogen von Glucoseäthylmercaptal (s. d.) entsteht aus Arabinose, Salzsäure und Mercaptan. Nadeln von 124 bis 126° Schmp.

Arabinoseamylmercaptal ist krystallisirt.

Die mit Cyanwasserstoff aus Arabinose entstehende Arabinosecarbonsäure ist linksdrehend und derivirt von der l-Mannose (160). Zugleich mit ihr entsteht die isomere l-Gluconsäure (161).

Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N_2H\cdot C_6H_5)_2$, entsteht in der Wärme aus Arabinose und essigsaurem Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln. Es schmilzt nach SCHEIBLER (162) und nach FISCHER (163) bei 158°. Es ist optisch inaktiv, das daraus dargestellte Arabinoson dreht dagegen schwach rechts (163).

Arabinoseparabromphenylhydrazon, $C_5H_{10}O_4\cdot N_2HC_6H_4Br$. Entsteht nach E. FISCHER (164), aus den Bestandtheilen in schwach essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose Nadeln, welche gegen 150° zu sintern anfangen und gegen 162° (corr. 165°) geschmolzen sind. In 40 Thln. heissem Wasser und in 50proc. Alkohol löslich. Ist zur Erkennung der Arabinose brauchbar (Xylose und Glucose geben unter gleichen Bedingungen kein Hydrazon).

Löst man l-Arabinose in heisser alkoholischer Hydroxylaminlösung, so krystallisirt nach WOHL (165) l-Arabinosoxim, $C_5H_{10}O_4 = NOH$, Schmelzpunkt 132 bis 133°, welches leicht in heissem, schwer in kaltem 96proc. Alko-

hol löslich ist und beim Acetyliren nach LIEBERMANN's Verfahren Tetracetylarabonsäurenitril, $C_4H_5(C_2H_3O_2)_4CN$, liefert, aus letzteren lässt sich eine Tetrose herstellen (s. o.)

Arabino-o-Diamidobenzol, $C_5H_8O_4(NH)_2C_6H_4$, entsteht nach GRIESS und HARROW (165) unter Wasserabspaltung aus den Bestandtheilen beim Mischen und Eindampfen der Lösungen. Daneben bildet sich Gummi. Nädelchen, selbst in kochendem Wasser schwer löslich, schwer oder nicht in Alkohol und Aether löslich. Sehr beständig, dreht rechts. Schmp. 235°.

Salzsaures Salz, $C_5H_8O_4\cdot(NH)_2C_6H_4$, HCl. Blättchen und Nädelchen. Leicht in Wasser löslich.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_5H_8O_4(NH)_2C_6H_4$, HBr. Sehr ähnlich dem vorigen.

Arabino-mp-Diamidotoluol, $C_5H_8O_4\cdot(NH)_2C_7H_6$. Aus den Bestandtheilen erhalten. Nädelchen, sehr schwer löslich. Schmp. 238°.

Arabino-γ-Diamidobenzoësäure, $C_5H_8O_4\cdot(NH)_2C_6H_3COOH$. Prismen. Schwerlöslich in Wasser und Alkohol, dreht rechts. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Salzsaures Salz, $C_{12}H_{14}N_2O_6$, HCl. Kleine, weisse Nadeln, Wasser spaltet leicht Salzsäure ab.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{13}N_2O_6)_2Ba$. Durch Digestion mit Bariumcarbonat und Wasser und Fällung mit Alkohol zu erhalten. Amorph.

Silbersalz. Niederschlag aus ammoniakalischer Lösung.

Methylarabinosid, $C_5H_9O_5\cdot CH_3$. Von E. FISCHER (166) erhalten, künstliches Glucosid. Man löst Arabinose in wenig Wasser und vermischt mit methylalkoholischer Salzsäure. Die Salzsäure wird als Chlornatrium oder Chlorbarium entfernt. Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmp. 169 bis 171°. In Aether fast nicht löslich. Verflüchtigt sich in kleinen Mengen unzersetzt. Reagirt auf FEHLING'sche Lösung und auf Phenylhydrazin erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure. Schmeckt süss.

Aethylarabinosid, $C_5H_9O_5\cdot C_2H_5$. Analog dem Methylarabinosid. Farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen. Schmp. 132 bis 135°. In Wasser und in warmem absoluten Alkohol leicht, in Essigäther recht schwer, in Aether fast gar nicht löslich. Schmeckt süss.

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5\cdot C_7H_7$. Aus 1 Thl. Arabinose und 4 Thln. Benzylalkohol mit Salzsäure zu gewinnen [E. FISCHER u. BEENSCH (167)]. Nadeln oder Blättchen. Schmp. 130°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol. Schmeckt schwach bitter. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 215°$.

Arabinosidogluconsäure (167), aus Arabinose, Gluconsäure und Salzsäure zu erhalten. Amorph.

Leitet man in eine Lösung von gleichen Molekülen Arabinose und Resorcin in wenig Wasser Salzsäuregas, so entsteht nach E. FISCHER und JENNINGS (168) unter Verlust von H_2O

Arabinoseresorcin, $C_{11}H_{14}O_6$, welches durch Alkohol gefällt wird. Amorphes Pulver, leicht in Wasser, nicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Giebt mit Bleiessig, Baryt, Benzaldehyd, Diazobenzolsulfosäure Niederschläge oder Verbindungen. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, giebt aber beim Kochen mit derselben eine rothviolette Lösung. Dies kann zur Reaction auf Arabinose benutzt werden.

Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein körniges Acetylderivat. Leitet man in eine Lösung von 1 Mol. Arabinose und 2 Mol. Resorcin Salzsäuregas, so entsteht eine in Alkohol lösliche, durch Alkohol mit Aether fällbare Verbindung mit mehr Resorcin.

Aus Arabinose und Pyrogallol entsteht nach E. FISCHER (168) das Arabinosepyrogallol, $C_{11}H_{14}O_7$, welches dem Arabinoseresorcin ähnlich ist.

Arabinose reagirt ähnlich auch mit Brenzcatechin.

Arabinose giebt nach COUNCLER (168a) mit Phloroglucin bei gelinder Einwirkung von Salzsäure unter Verlust von $2H_2O$

Arabinosephloroglucid, $C_{11}H_{12}O_6$, welches amorph, bleiglättefarben ist und sich beim Erwärmen mit Salzsäure erst purpurroth (s. Pentosenreaction), dann schwarz färbt.

Arabinose verbindet sich nach HENRIOT (168b) mit Chloral unter Wasseraustritt zu

Arabinochloral, $C_7H_9Cl_3O_5$. 25 Grm. Arabinose, 50 Grm. Chloralanhydrid und 10 Tropfen Salzsäure werden erhitzt, nach der eingetretenen Reaction treibt man den Chloralüberschuss mit Wasserdampf fort, und erhält durch Krystallisation erst das schwerer lösliche β-Arabinochloral, und dann die leichter lösliche α-Verbindung.

β-Arabinochloral. Kleine Blättchen. Schmp. 183°, sublimirbar. In kaltem Wasser und kaltem Chloroform schwer löslich, leichter in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol. Dreht links, $(\alpha)_D = -23°$. Mit Orcin und Salzsäure giebt es eine blaue Färbung.

Acetylchlorür mit Chlorzink geben das Triacetat, schöne Prismen, Schmp. 92°.

Chlorbenzoyl und Kali geben das Dibenzoat, Krystalle, Schmp. 138°.

Uebermangansaures Kalium bildet eine Säure.

α-Arabinochloral. Bei 124° schmelzbare Plättchen, welche in allen Mitteln sich leichter als die β-Verbindung lösen.

Benzoylchlorür und Kali geben das Dibenzoat. Schmp. 138°.

Acetylchlorür und Chlorzink liefern ein Acetat.

b) d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.

Diese der d-Reihe angehörende Pentose ist von WOHL (169) durch Abbau der d-Glucose mittelst des Oxims (s. pag. 657) erhalten. Lange, farblose, glänzende Prismen von den Formen der l-Arabinose, dreht links, $(\alpha)_D = -104·1°$. Giebt mit Phenylhydrazin ein bei 159 bis 160° schmelzendes Osazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, mit Bromphenylhydrazin ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Hydrazon, $C_5H_{10}O_4·N_2H·C_6H_4Br$, und mit starken Säuren Furfurol.

Löst man gleiche Theile d-Arabinose und l-Arabinose zusammen auf, so erhält man Krystalle von inaktiver i-Arabinose.

i-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$. Aus d- und l-Arabinose entstehender inaktiver Zucker (racemische Verbindung).

i-Osazon, i-Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Schmp. 163°. E. FISCHER erhielt aus Adonit ein bei 167° schmelzendes i-Arabinosazon.

c) Ribose, $C_5H_{10}O_5$.

Eine synthetisch von FISCHER erhaltene Pentose (171). Zu ihrer Darstellung wird Arabinsäure durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 130° z. Thl. in die isomere Ribonsäure übergeführt. Die noch gebliebene Arabonsäure krystallisirt als Cadmiumsalz zuerst aus, nachher das ribonsaure

Cadmium. Aus diesem wird das Ribonsäurelacton, $C_5H_8O_5$, gewonnen, und aus diesem mit Natriumamalgam die Ribose als Syrup. Die 10proc. Lösung von Ribonsäurelacton wird mit Schwefelsäure stets sauer gehalten und so lange mit Natriumamalgam geschüttelt, bis starke Reduction vorhanden ist. Man macht alkalisch, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure und beseitigt das meiste Natron mit Alkohol. Nachher kann man die Ribose mit Bleiessig noch weiter reinigen.

Ribose bildet mit Phenylhydrazin das Hydrazon, $C_5H_{10}O_4 \cdot HN_2 \cdot C_6H_5$, farblos, krystallinisch, Schmp. 154 bis 155°, und das Osazon, Ribosazon, dem Arabinosazon gleichende Flocken, mit Parabromphenylhydrazin entsteht das Hydrazon, $C_5H_{10}O_4 \cdot HN_2 \cdot C_6H_4Br$. Farbloses Krystallpulver. Schmp. 164 bis 165°. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert Ribose eine erhebliche Menge Furfurol.

d) l-Xylose, $C_5H_{10}O_5$.

Holzzucker. Wie von mir vermuthet wurde, hat sich die Xylose gleich der Arabinose als eine Pentose erwiesen, und dies ist von WHEELER und TOLLENS (172) durch kryoskopische Bestimmungen, die Furfurolentstehung beim Destilliren mit Salzsäure, und durch die Zusammensetzung des Osazons, von E. FISCHER (173) durch Herstellung der Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, bewiesen worden.

WHEELER und TOLLENS stellten nach KOCH's Verfahren Holzgummi aus Buchen- und Tannenholz her und hydrolysirten dies mit verdünnter Schwefelsäure. Auf ähnliche Weise erhielten STONE, C. SCHULZE (173a) und TOLLENS Xylose neben Arabinose aus Biertrebern, ALLEN und TOLLENS (174), sowie BERTRAND (175) und HÉBERT (176) aus Stroh, STONE (177) aus entkörnten Maiskolben, VOSWINKEL (178) aus dem Eierpilz, LINK und VOSWINKEL (179) aus Baumwolle, BAUER (180) aus Flohsamenschleim und aus Apfelpectin, WHEELER und TOLLENS (172) aus Jute, BEXELIUS (181) aus Holz, E. SCHULZE und TOLLENS (182) aus Quittenkernen und Luffa, TROMP DE HAAS und TOLLENS (183) aus Cocosschalen. E. SCHULZE (184) aus Lupinenschalencellulose.

FISCHER und STAHEL stellten aus Holzgummi grössere Mengen Xylose her.

STONE und TEST (184a) aus einer bei der Verarbeitung von Stroh auf Papiercellulose mit Kalk erhaltenen Abfallslauge, welche das Xylan enthält.

COUNCLER (186) führt mit Vortheil die Hydrolyse des Holzgummi mit Salzsäure aus und erhielt bis 62% des Holzgummi an ganz reiner Xylose. Er erhitzt u. A. 15 Grm. Holzgummi mit 200 Cbcm. Wasser und 10 Cbcm. Salzsäure von 1·19 spec. Gew. gegen 3 Stunden im Wasserbade. Die Salzsäure wird mit Silber- oder Bleicarbonat entfernt.

Man kann manche Vegetabilien direkt der Hydrolyse unterwerfen, und besonders Stroh eignet sich hierzu. Hier erhielten BERTRAND aus Haferstroh 4% Xylose, und SCHULZE und TOLLENS aus Weizenstroh 5% Xylose.

Man befreit am besten Stroh und andere Materialien durch vorherige Extraction mit Ammoniakwasser von anderen sich auflösenden Stoffen.

Die Xylose ist der Arabinose ähnlich, krystallisirt leicht und bildet zuweilen schöne Drusen und Einzelkrystalle (185). Schmelzpunkt 150 bis 154° (186). Xylose dreht rechts, specifische Drehung bis 33% Gehalt, $(\alpha)_D = 18{\cdot}095 + 0{\cdot}06986P$, bei Lösungen von über 33% Gehalt ist $(\alpha)_D = +\ 23{\cdot}089 - 0{\cdot}1827P + 0{\cdot}00312P_2$. Xylose zeigt sehr bedeutende Multirotation [WHEELER und

TOLLENS (187)]. (S. pag. 631). Bei erhöhter Temperatur ist die Drehung etwas stärker.

Xylose reducirt FEHLING'sche Lösung. Nach STONE (144) reducirt 1 Thl. Xylose je nach den Verhältnissen 1·86 bis 1·96 Thle. Kupfer.

Man unterscheidet Xylose von Arabinose ausser durch die Polarisation durch Untersuchung der optischen Eigenschaften des Osazons, und nach BERTRAND (175) dadurch, dass man aus Xylose durch Behandeln mit Brom und kohlensaurem Cadmium das in verdünntem Alkohol schwerlösliche Doppelsalz aus xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium herstellt; dies Salz ist charakteristisch, da Arabinose nichts ähnliches liefert.

Mit Brom bildet Xylose nach ALLEN und TOLLENS (174) die Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Durch Salpetersäure entsteht keine Zuckersäure, aber inaktive Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, welche verschieden von der isomeren Säure aus Arabinose ist (191, s. a. 154a).

Mit Cyanwasserstoff und Zersetzung des Additionsproduktes durch Baryt entsteht nach FISCHER (173) die Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche als Lacton krystallisirt und linksdrehend ist.

Mit Natriumamalgam entsteht aus Xylose der Xylit, $C_5H_{12}O_5$, (175, 192), welcher im Gegensatz zu dem Arabit nicht krystallisirt.

Xylose gährt nach STONE nicht mit Hefe (188).

Von Xylose geht nach EBSTEIN (154), wenn sie von gesunden oder kranken Menschen genossen wird, ein grosser Theil in den Harn über, in welchem sie Reduction und Pentaglycosen-Reaction veranlasst.

Xylose-Tetracetat. $C_5H_6O(C_2H_3O_2)_4$. Von STONE erhalten (s. Arabinose), bei 123·5 bis 124·5° schmelzende Krystalle. Löslich in heissem Wasser, nicht in kaltem; $(\alpha)_D = -25·4°$ ohne Mehrdrehung. BADER (154a) hat das Tetracetat mittelst Essigsäure-Anhydrids erhalten und erhielt einmal statt desselben ein nach Terpentinöl riechendes, harziges Produkt.

Xylose-Benzoat. Von STONE mit Benzoylchlorür und Natron erhalten. Amorphe Flocken. Schmp. 164 bis 165°.

Xylose-Aethylmercaptal (159) entsteht aus Xylose und Mercaptan, noch nicht krystallisirt erhalten, ebenso Xylose-Amylmercaptal.

Leitet man in ein Gemenge von Xylose, Phloroglucin und Wasser Salzsäuregas, so erhält man nach COUNCLER (189) Xylosephloroglucid, $C_{11}H_{12}O_6$, helles, amorphes Pulver. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Wasser giebt es die Rothfärbung und die Spectralreaction der Pentosen, dann wird es dunkel und giebt an Kohlenstoff reichere Produkte.

Xylose bildet nach HENRIOT (168b) mit Chloral und Salzsäure analog wie die Arabinose, nur schwieriger, das

Xylochloral, $C_7H_9Cl_3O_5$. Krystallinische Blättchen, Schmp. 132°, sublimirbar. In ca. 90 Thln. Wasser löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -13·6°$.

Benzoylchlorür giebt ein Dibenzoat, Acetylchlorür ein Acetat.

Mit Phenylhydrazin bildet Xylose das Osazon, Xylosazon, $C_5H_8O_3(N_2H·C_6H_5)_2$, welches je nach der Art des Erhitzens bei 154 bis 160° schmilzt, gelbe Nädelchen bildet und links dreht (141, 190). 4proc. alkoholische Lösung dreht im 1 Dcm.-Rohr — 1·3°.

i-Xylose.

Vielleicht gehört der racemisch inaktiven Xylose ein Osazon, welches E. FISCHER (192) aus mit Brom und Soda oxydirtem Xylit mit Phenylhydrazin erhalten hat. Schmp. 210 bis 215°. In Eisessig gelöst, ist es inaktiv.

Specielle Reactionen der Pentosen.

Penta-Glycosen-Reactionen.

a) Furfurolreaction. Die Pentosen liefern nach TOLLENS und Mitarbeitern (193), wenn man sie mit Salzsäure im Wasserbade erhitzt, im Gegensatz zu den Hexosen keine Lävulinsäure, anstatt dieser entsteht Furfurol, indem sich nach

$$C_5H_{10}O_5 = C_5H_4O_2 + 3H_2O$$

Wasser abspaltet, zugleich entsteht mehr oder weniger Huminsubstanz. Man destillirt zu diesem Zweck die Pentosen mit Salzsäure von 1·06 spec. Gew. und prüft das Destillat mit Papierstreifen, welche mit einer Lösung von Anilin in 50proc. Essigsäure benetzt sind. Bei Gegenwart von Pentosen oder von Stoffen, welche hydrolytisch Pentosen liefern, in der untersuchten Substanz färbt das destillirende Furfurol das Anilinacetatpapier stark roth. Sehr schwache Röthung kann auch bei Abwesenheit von Pentosen auftreten, weil auch die Hexosen unter diesen Umständen kleine Mengen Furfurol liefern. (Nach DE CHALMOT (194) im Maximum 0·2%). Das entstandene Furfurol kann man quantitativ bestimmen (s. u.).

Nach CROSS und BEVAN (195) giebt auch Chlorzink beim Destilliren mit vielen Pflanzenstoffen Furfurol.

Bequemer als diese »Furfurolprobe« sind die folgenden

b) Farbenreactionen. Die von Ihl zur Erkennung von Arabinsäure angegebene Probe mit Phloroglucin und Salzsäure ist von TOLLENS mit WHEELER und ALLEN allgemein brauchbar befunden und erweitert worden (196).

Erhitzt man Pentosen oder ihre Muttersubstanzen mit einem Gemenge von gleichen Volumen Wassers und rauchender Salzsäure unter Zusatz von wenig Phloroglucin, so tritt eine sehr schöne kirschrothe Färbung auf, welche allmählich in braune oder graue Trübung übergeht, falls man nicht, sobald sie erschienen ist, in Wasser abkühlt. Alkohol wirkt zuweilen klärend.

Betrachtet man die Flüssigkeit mittelst des Spectroskops, so sieht man einen ziemlich scharfen, charakteristischen Absorptionsstreifen im Gelbgrün zwischen D und E. Nach SALKOWSKI (197) gehen die Rothfärbung und die Spectralreaction beim Schütteln der rothen Flüssigkeit mit Amylalkohol in letzteren über.

Wendet man Orcin statt Phloroglucin an, so erhält man eine mehr blauviolette Färbung und einen recht scharfen Streifen zwischen C und D.

Mit Lävulose, Dextrose, Galactose geben Phloroglucin und Salzsäure gelbe oder braune Färbungen; das Spectrum zeigt nur Verdunkelungen ohne charakteristische Streifen.

Die Reaction auf verholzte Pflanzentheile oder auf Lignin, d. h. die Rothfärbung beim Betupfen von Holz etc. mit Phloroglucin und Salzsäure, kann wahrscheinlich auch als Pentosenreaction aufgefasst werden, wenigstens haben die bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten verholzten Gewebe bei der Hydrolyse Pentosen gegeben.

c) Quantitative Bestimmung der Pentosen. Liegen die Pentosen rein vor, so bestimmt man sie mit FEHLING'scher Lösung oder durch Polarisation, sind sie jedoch mit anderen Kohlenhydraten gemengt, oder sind nicht Pentosen selbst, sondern Stoffe, aus welchen sie hydrolytisch entstehen (s. Pentosan), vorhanden, so führt man die oben zur qualitativen Bestimmung beschriebene Furfuroldestillation quantitativ aus, indem man am besten die von FLINT (193), MANN (198) und TOLLENS zuletzt genau beschriebenen Verfahren befolgt. Man destillirt 5 Grm. der betreffenden Substanzen mit 100 Cbcm. Salzsäure von 1·06 spec. Gew. aus dem Metallbade und lässt hierbei so lange Salzsäure in den Kolben nachfliessen, bis sich kein Furfurol mehr im Destillat zeigt. Das gesammelte Destillat wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, etwas Kochsalz hinzugegeben, mit Essigsäure sehr schwach angesäuert und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Das Furfurolhydrazon wird in Glaswollefiltrirröhren gesammelt, gewaschen, im Vacuum bei gegen 70° getrocknet, gewogen. Es wird nach folgenden Formeln auf Arabinose oder Xylose umgerechnet (s. daselbst):

Hydrazon × 1·2126 = Arabinose

Hydrazon × 0·9865 = Xylose.

Weiss man nicht, welche Pentose vorhanden ist, so nimmt man den Mittelwerth

Hydrazon × 1·0995 = Pentose

Auf Furfurol rechnet man das Hydrazon nach folgender Formel um:

Hydrazon × 0·516 + 0·0104 = Furfurol;

1 Thl. Furfurol = 2·09 Thle. Pentose

KRUG (199) löst das abfiltrirte Furfurolhydrazon in Alkohol, verdunstet diesen bei 60° und wägt den Rückstand in Wasserstoff. Eine volumetrische Modifikation der Bestimmung des abdestillirten Furfurols mittelst Phenylhydrazins hat STONE (200) angegeben; eine colorimetrische Bestimmung von sehr verdünnten Furfurollösungen wendet DE CHALMOT (201) an.

Zur Bestimmung des Furfurols in den Destillaten benutzt HOTTER (202) Pyrogallol, und COUNCLER (203) giebt eine recht gute Methode der Fällung mit Phlorogluciu an, welche einfacher als die Phenylhydrazinmethode ist und nach ganz neuen Versuchen von KRÖGER und TOLLENS, wenn sie etwas modificirt wird, gute Resultate liefert.

5. Hexosen.

(Aldosen und Ketosen), $C_6H_{12}O_6$.

Hexaglycosen oder gewöhnliche Glycosen.

a) Glucose, $C_6H_{12}O_9$ (Handwörterb. VI, pag. 33).

Glycose. Dextrose. Traubenzucker.

Nachdem in den letzten Jahren sich besonders die Namen Dextrose und Glycose für den Traubenzucker, d. h. den Zucker, welcher sich aus dem eingedickten Traubensaft abscheidet, und welcher aus invertirter Stärke gewonnen wird, eingebürgert hatten, hat E. FISCHER (1) vorgeschlagen, den Namen Glucose statt Glycose anzuwenden, und ebenso statt der von Glycose abgeleiteten Namen solche zu benutzen, welche die Sylbe Gluc enthalten.

Ich nehme diesen Vorschlag an und schreibe demzufolge:

Glucose für Glycose.

Gluconsäure für Glyconsäure.

Glucuronsäure für Glycuronsäure u. s. w.

Den Namen »Glycose« benutze ich generell zur Bezeichnung von allen FEHLING'sche Lösung reducirenden Körper, welche ähnliche Constitution wie der

Traubenzucker oder die Glucose besitzen, und zwar ohne Unterschied, ob sie C_4, C_5, C_6, C_9 etc. besitzen, folglich sind

$C_4H_8O_4$ oder Tetrose,

$C_6H_{12}O_6$ oder Hexosen, so auch die Glucose, Mannose, Galactose, Fructose

$C_7H_{14}O_7$ oder die Heptosen u. s. w.

alle Glycosen.

Ferner bleibt der Name Glyconsäure die generelle Bezeichnung für die Säuren $C_6H_{12}O_7$, welche aus den Glycosen entstehen, weiter bleibt der generelle Name Glycoside etc.

Die Glucose kommt wie wohl alle Glycosen in 3 Modifikationen vor als d, l, i-Glucose.

a) d-Glucose, $C_6H_{12}O_6$.

Die als Glycose, Dextrose, Traubenzucker, Krümelzucker, Stärkezucker bekannte Hexose.

Verschiedene aus Glycosiden hergestellte Zuckerarten, über welche früher theilweise Unsicherheit herrschte, haben sich bei neueren Untersuchungen sicher als d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker) erwiesen.

Die aus Phloridzin abgespaltene sogen. Phlorose ist wie nach RENNIE, auch nach E. FISCHER (204) und nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI (205) d-Glucose (Gährung, Osazon, Schmelzpunkt sind dieselben), und HESSE (206) fand neuerdings, dass sein früher erhaltenes Präparat aus d-Glucose bestand.

Ebenso ist der Zucker aus Crocin, die sogen. Crocose, nach FISCHER (207) und NASTVOGEL (207), sowie nach SCHUNK und MARCHLEWSKI (208) d-Glucose, ferner der von TANRET (209) erhaltene Zucker aus Piceïn.

Weiter ist d-Glucose von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (205) erhalten und durch das Osazon und meistens Rechtsdrehung und Gährfähigkeit charakterisirt worden aus Lupinin (Glucosid aus gelben Lupinen), aus Aesculin, Rubiadinglycosid, Arbutin, Pikrocrocin.

Dagegen entsteht nach GOLDSCHMIEDT und HEMMELMAYR (205) kein Zucker aus Scoparin.

R. W. BAUER glaubt, aus Laminaria richtige d-Glucose erhalten zu haben.

VAN LOOKEREN (210a) giebt an, dass die bei Spaltung des Indicans entstehende Glycose d-Glucose ist.

Reducirende Kohlenhydrate entstehen aus einigen den Eiweissstoffen nahestehenden Substanzen durch Spaltung mit verdünnten Säuren, so aus den Paranucleïnen [KOSSEL (1)], speciell der Adenylsäure aus Thymusdrüsen, der Nucleïnsäure aus Hefe (KOSSEL), dem Ichthulin aus Karpfen-Rogen [WALTER (3)]. KOSSEL erhielt auch Lävulinsäure beim Kochen obiger Substanz mit Salzsäure.

Ferner haben GREEN (213) aus den essbaren Vogelnestern und KRUKENBERG (214) aus verschiedenen »Hyalinsubstanzen« krystallisirenden gährungsfähigen Zucker hergestellt.

Bei der Hydrolyse des Solanins erhielt FIRBAS (216) einen Syrup von $(\alpha)_D = +28{\cdot}6^\circ$, welcher ein bei 199° schmelzendes Osazon geliefert und vielleicht Glucose (etwa neben Mannose? Ts.) enthalten hat.

Aus Calmuswurzel hat THOMS (215) einen Syrup bekommen, welcher nach dem Invertiren Glucosazon gegeben hat. Es kann also Glucose, aber auch Mannose oder Lävulose vorhanden gewesen sein.

Einen rechtsdrehenden Syrup $(\alpha)_D = + 28{\cdot}62°$ erhielt FIRBAS (216) aus Kartoffeltrieben.

Zuckerrohrblätter enthalten nach WINTER (217) Glucose, jedoch keine Lävulose.

Die Keime ausgewachsener Rüben enthalten neben etwas Rohrzucker erheblich Invertzucker und dann noch Glucose [CLAASSEN (218)].

Den in den thierischen Muskeln in sehr geringer Menge vorhandenen Zucker hält PANORMOW (219) für Glucose, weil er Glucosazon und bei 165° schmelzendes Pentabenzoat liefert.

Durch die neueren Arbeiten ist festgestellt, dass im normalen (nicht diabetischen) menschlichen Harn stets kleine Mengen Zucker vorhanden sind, welche durch die Phenylhydrazinprobe, durch die Benzoylchloridprobe, durch die α-Naphtolprobe entdeckt werden, und welche in den meisten Fällen Glucose (Dextrose, Traubenzucker) sein werden, da nachgewiesen ist, dass der betreffende Zucker ein bei 204° schmelzendes Osazon liefert, dass er rechts dreht und gährfähig ist [s. z. B. BAISCH (220)]. Daneben sind thierisches Gummi und Isomaltose vorhanden [BAISCH (220)].

Die Quantität mag 0·003 bis 0·009 ℊ des Harns betragen (BAISCH), nach QUINQUAUD (221) scheidet der Mensch täglich 0·4 bis 0·6 Grm. gährungsfähigen Zucker ab (? T.)

Grössere Mengen von reducirendem Zucker können nach sehr reichlichem Genuss von Rohrzucker, Milchzucker, Glucose etc. im Harn auch bei gesunden Menschen auftreten (alimentäre Glycosurie). Ein Theil des Rohrzuckers kann auch als solcher wieder erscheinen [MORITZ (222)].

Im Blute vom Rinde und Hunde sind kleine Quantitäten einer Glycose, welche rechts dreht, Kupferoxydul reducirt, gährfähig ist und nach PICKARDT (223) bei 204° schmelzendes Osazon liefert, also wohl jedenfalls d-Glucose ist.

Im normalen Blut ist (auf Dextrose berechnet) 0·12 bis 0·2 ℊ Zucker vorhanden, nach SEEGEN (224) und nach ABELES (225) ist in der Lebervene mehr als in den Arterien vorhanden, nach ABELES ist dies bei Chloroform-Narkose nicht der Fall.

Bei Narkose durch Chloroform oder Morphium ist nach SEEGEN und ABELES wegen behinderter Oxydation der Gehalt des Blutes an Zucker ein höherer, als in normalem Zustande (0·3 ℊ oder mehr).

Auch nach Eingabe von Uransalzen tritt nach KOBERT und nach CHITTENDEN (226) im Harn Zucker auf.

Bei ungenügender Oxydation im thierischen Körper, sei es durch Mangel an Sauerstoff in der Athmungsluft, sei es durch Athmen von Kohlenoxyd, findet sich Zucker im Harn, falls die Versuchsthiere (Hunde, Kaninchen, Hühner) gut ernährt worden sind.

So fand ARAKI (227) 3 ℊ und mehr Zucker in Harn, Blut, Leber, und ebenfalls bei starker Abkühlung im Blut.

Bei Blausäurevergiftung ist der Blutzucker etwas vermehrt (228), sie kann auch Glycosurie veranlassen [FRERICHS (228a)].

Bei Gaben von Morphium und von Amylnitrit und gutem Ernährungszustand wird Zucker abgeschieden [PENZOLDT (228b)].

Beim längeren Stehen von Blut ausserhalb des Körpers vermindert sich der vorhandene Zucker [SEEGEN (229)]. ARTHUS (230) nennt dies Glycolyse des Blutes. Andererseits giebt LÉPINE (230a) an, dass Pepton mit Blut bei 55 bis 60° digerirt z. Th. in Zucker übergeht.

Im Glaskörper und im Humor aqueus der ganz frischen Augen sind nach BERNARD, CHABBAS, JESNER, KUHN und besonders PAUTZ (231) kleine Mengen Glycose enthalten, und ebenso nach MOSCATELLI (232) in Ascites-Flüssigkeit bei Leber-Cirrhose [s. a. HAMMARSTEN (233)].

Darstellung. Reine Glucose soll man vortheilhaft aus eingedicktem Traubensaft herstellen können (234).

Zur Darstellung von Glucose aus Stärke empfiehlt SEYBERLICH (235), neben Wasser statt Schwefelsäure ½proc. der Stärke an Salpetersäure anzuwenden. Man kocht 4 bis 5½ Stunden, macht mit Kreide und Soda schwach alkalisch, reinigt mit Kohle, dampft ein. Die Salpetersäure kann auch mit schwefliger Säure zerstört werden Ob das Verfahren angewandt wird, weiss ich nicht.

Schweflige Säure bei 135° empfiehlt BERGÉ (236).

Zur Reinigung der krystallisirten Glucose von Syrupprodukten benutzt man vielfach Centrifugen.

Ohne vorherige Zerkleinerung der stärkehaltigen Stoffe (Kartoffeln, Mais etc.) und ohne Abscheidung der Stärke stellen BONDONNEAU und FORET (237) Glucose her, indem sie durch obige Stoffe verdünnte heisse Säuren circuliren lassen, welche die Stärke invertiren und lösen. Aus diesen Lösungen wird die Glucose gewonnen.

Aus dem neuerdings sehr billig im Handel vorkommenden krystallisirten Stärkezucker kann man leicht reine Glucose herstellen, indem man ihn mit ca. ¼ seines Gewichtes an Wasser durch vorsichtiges Erwärmen schmilzt, das 1½fache bis doppelte Volumen der Flüssigkeit an 90—95proc. Alkohol zusetzt, heiss filtrirt und erkalten lässt. Einrühren von etwas reiner Glucose beschleunigt das Krystallisiren. Nach dem Abpressen krystallisirt man auf dieselbe Weise mit Anwendung von Blutkohle (von FLEMMING in Kalk bei Cöln) um. (TOLLENS).

Glucose-Anhydrid krystallisirt nach BECKE (238) rhombisch-hemiëdrisch. Glucose-Hydrat dagegen monoklin, und es ist hemimorph.

Specifische Drehung.

Die specifische Drehung von Glucoselösungen wird nach PRIBRAM (239) durch die Gegenwart anderer Stoffe verändert, so erhöht die Gegenwart von Aceton $(\alpha)_D$ bis 57°, Ammoniumcarbonat und Harnstoff erniedrigen die Drehung, doch ist diese Erniedrigung gering, und z. B. die Gegenwart von 2§ Harnstoff kaum von Einfluss auf die Zuckerbestimmung im Harn.

Bleiessig bringt nach MACQUAIRE (240) in Dextroselösungen keinen Niederschlag hervor, aber vermindert die Drehung, was beim Stehen zunimmt, indem Färbung (Zersetzung) eintritt.

Erhitzen mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron verändert die Drehung, indem Färbung und theilweise Zersetzung eintritt (TOLLENS).

Sehr zersetzliche Krystalle verschiedener Art hat WINTER (240a) erhalten, als er 1proc. Invertzuckerlösung mit Kalkhydrat auf 66·5° C. erwärmte, den entstandenen Niederschlag durch Decantiren mit Kalkwasser auswusch, und ihn dann nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether ausschüttelte und den Aether verdunsten liess. Die Krystalle könnten Glucinsäure, und der Kalkniederschlag ein basisches Salz derselben gewesen sein.

Ueber die Birotation (Mehrdrehung) der Glucose und ihre regelmässige Abnahme s. PARCUS und TOLLENS (8); über das Nichtauftreten der Birotation bei Gegenwart von Ammoniak, s. C. SCHULZE und TOLLENS (15).

Glucose wird wie durch concentrirte Säuren auch nach WOHL (241) in sehr concentrirter Lösung durch sehr wenig Salzsäure beim Erhitzen angegriffen, indem hier das Reductionsvermögen vermindert und das Drehungsvermögen vermehrt wird (z. B. bei einstündigem Erhitzen einer 80proc. Glucoselösung mit 1proc. Salzsäure von 49·5° auf 71°). (S. o. Reversion).

Glucose giebt nach E. FISCHER (242) mit concentrirter Salzsäure Isomaltose. Bei Gegenwart von Methyl- oder Aethylalkohol entsteht nicht dieser Zucker oder die Diglycose von GAUTIER, sondern Methyl- und Aethyl-Glycosid (243) (s. u.).

SCHEIBLER und MITTELMEIER (244) haben aus mit 2½proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzter Glucose mittelst Phenylhydrazins Isomaltosazon erhalten. Das sogen. Gallisin des rohen Traubenzuckers ist z. Thl. Isomaltose.

Gährung etc.

Auch durch den Soorpilz wird nach LINOSSIER und ROUX (245) Glucose vergohren. Neben Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure, Buttersäure entstehen Aldehyd und Essigsäure.

Durch gewisse Pilze (*Citromyces pfefferianus* und *glaber*) wird nach WEHMER (246) Glucose unter reichlicher Bildung von Citronensäure zersetzt, so dass 11 Kgrm. Glucose 6 Kgrm. Citronensäure geliefert haben, und das Verfahren industriell verwerthbar ist.

Mit *Micrococcus acidi paralactici* erhielten NENCKI und SIEBER (247) aus Glucose neben gewöhnlicher Milchsäure auch optisch active Aethyliden-Milchsäure (Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure). Mit anderen Bacillen erhielten KERRY und FRÄNKEL (248) nur gewöhnliche Milchsäure. Ueber die Wirkung verschiedener Bacterien, welche bald Rechtsmilchsäure, bald Linksmilchsäure liefern, s. PÉRÉ (249), s. a. Rohrzucker.

Glucoseoxydation.

Mit Chamäleon erhielt SMOLKA (250) nur Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure; bei wenig Chamäleon bleibt ein Theil des Zuckers unzersetzt.

Dass aus Glucose mit Quecksilberoxyd Gluconsäure entsteht (251), bestätigt HEFFTER (252), welcher aus mit gelbem Quecksilberoxyd gekochter 10proc. Glucoselösung Krystalle von gluconsaurem Quecksilberoxydul erhielt.

Mit sehr wirksamem Platinmohr digerirte Glucoselösung giebt nach LÖW (253) ranzigen Geruch und vielleicht etwas Valeriansäure.

Glucosereduction.

Mit Natriumamalgam liefert Glucose nach MEUNIER (254) viel Sorbit (bekanntlich entsteht auf diese Weise auch Mannit).

Verbindungen der Glucose.

Für Dextrose-Kochsalz (s. Handwörterbuch VI, pag. 48), $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$, welches 82·48 § Dextrose enthält, berechnete sich aus MATEGCZEK's (255) Beobachtungen $(\alpha)_D = +43·73°$ und für die darin enthaltene Dextrose $+53·02°$. Wie Diffusionsversuche zeigen, zerlegt es sich beim Lösen in Wasser in seine Bestandtheile. [E. FISCHER und SCHMIDMER (256)].

In concentrirten Glucoselösungen geben nach COURTONNE (227) Baryt- und Strontiumlösungen Niederschläge, welche sich gleich wieder lösen.

Glucosenickeloxydul, $C_6H_{12}O_6 \cdot 2NiO + 3H_2O$. Wird nach CHAPMAN (258) aus alkoholischer Glucoselösung mit ammoniakalischer Nickeloxydullösung gefällt.

Glucosechromoxyd, $C_6H_{12}O_6 \cdot Cr_2O_3 + 4H_2O$. Entsteht analog mit ammoniakalischem, dann filtrirtem Chromchlorid.

Glucoseeisenoxyd, $2C_6H_{12}O_6 \cdot 3Fe_2O_3 + 3H_2O$. Wird aus Gemengen von Glucose, Eisenchlorid und Ammoniak mit Alkohol gefällt. Amorph, orangeroth.

Glucosezinkoxyd, $C_6H_{12}O_6$, $2ZnO + 3H_2O$. Fällt aus alkoholischer Glucoselösung mit ammoniakalischer Zinkhydroxydlösung.

Glucose liefert beim Fällen mit Bleiessig und Ammoniak nach WINTER (259) eine Verbindung mit 69·5 § PbO, ihre Lösung in Natronlauge dreht schwach rechts.

Glycoside der Alkohole.

Künstliche Glycoside.

Unter dem Namen Glycoside der Alkohole beschreibt E. FISCHER (260) Substanzen, welche er durch Einwirkung von Salzsäure auf Gemenge von Glycosen mit verschiedenen Alkoholen erhielt. Sie entstehen durch Vereinigung von Glycose und Alkohol unter Austritt von 1 Mol. Wasser und enthalten nicht mehr die Gruppe der Glycosen, denn sie reduciren FEHLING'sche Lösung nicht, sind gegen Kali indifferent und reagiren nicht auf Phenylhydrazin. Alle diese Reactionen treten jedoch ein, sobald die Stoffe mit verdünnter Salzsäure erwärmt, also hydrolysirt sind. Auch Invertin spaltet sie, und Hefe zersetzt die betreffenden Derivate der gährungsfähigen Glycosen. E. FISCHER glaubt, dass diese »Glycoside« eine Lagerung besitzen, welche der von mir für die Glycosen vorgeschlagenen entspricht, z. B. das Methylglycosid,

$$
\begin{array}{l}
\quad CH \cdot O \cdot CH_3 \\
O \Big\langle \begin{array}{l} CHOH \\ CHOH \end{array} \\
\quad CH \\
\quad CHOH \\
\quad CH_2OH
\end{array}
$$

Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

α-Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Man löst 2 Thle. Traubenzucker in 1 Thl. heissem Wasser, kühlt ab und mischt mit 12 Thln. methylalkoholischer Salzsäure. Nach einigen Stunden reducirt die Mischung FFHLING'sche Lösung kaum. Man verdünnt, sättigt mit Bariumcarbonat, verdunstet und extrahirt mit absolutem Alkohol. Man erhält farblose Krystalle des Methylglycosids. Farblose Nädelchen. Schmp. 165 bis 166°. Schmeckt süss. $(\alpha)_D = + 157·5°$. In Aether fast unlöslich.

Methylglucosid entsteht auch aus Acetochlorhydrose und Methylalkohol. Es wird durch Invertin gespalten.

β-Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Dies entsteht nach v. EKENSTEIN (261) und FISCHER (262) neben dem α-Glucoside. Krystalle. Es wird durch verdünnte Säuren leicht, aber nicht durch Invertin gespalten, wohl aber durch Emulsin.

Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$. Wird nach E. FISCHER und BEENSCH (263) aus 2 Thln. Glucose, 1 Thl. Wasser, 12 Thln. absoluten Alkohol durch Sättigen mit Salzsäure gewonnen. Man giesst nach einigen Stunden in Eiswasser, entfernt die Salzsäure mit Bariumcarbonat und Alkohol und reinigt das Aethylglucosid durch Lösen in Essigäther u. s. w. Allmählich gewinnt man Krystalle. Farblose Nadeln. Schmp. 65°. Reducirt nicht. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 140·2°$. Verdünnte

Säuren, sowie langsam Invertin bewirken Hydrolyse. Die von GAUTIER aus Traubenzucker, Alkohol und Salzsäure hergestellte »Diglycose« ist nach FISCHER Aethylglucosid.

Propylglucosid und Glyceringlucosid sind amorph erhalten.

Benzylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_7H_7$. Man sättigt ein Gemenge von 1 Thl. zerriebener Glucose und 6 Thln. Benzylalkohol mit Salzsäure, verdünnt nach längerem Stehen mit Wasser, sättigt mit Bariumcarbonat u. s. w. Scheint zu krystallisiren. Schmeckt bitter. Noch nicht ganz rein erhalten.

Glycolglucosid. Analog zu erhalten. Syrup. Schmeckt süss.

Milchsäureglucosid, Glucosidomilchsäure. Eine Lösung von 1 Thl. Traubenzucker in 6 Thln. entwässerter Milchsäure wird mit Salzsäuregas gesättigt. Das nach einigen Tagen gebildete Glucosid wird mittelst Aethers, Essigäthers etc. isolirt. Weisses, lockeres Pulver.

Aehnlich entstehen nach FISCHER und BEENSCH (264a) Glucosidoglycolsäure und Glucosidoglycerinsäure. Tanninglucosid nennen die Farbenfabriken (264b) vorm. FR. BAYER & Co. in Elberfeld ein aus Glucose und Tannin durch Erhitzen auf 100° hergestelltes amorphes Produkt.

Glucosidogluconsäure, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$. Aus Glucose, Gluconsäure und Salzsäure. Zu ihrer Isolirung benutzt man die Schwerlöslichkeit in Eisessig. Amorph. Reducirt nicht. Säuren hydrolysiren zu den Bestandtheilen Hefe ist ohne Wirkung.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Complicirte Kohlenhydrate, d. h. die Di- oder Polysaccharide, werden bekanntlich durch Gährungsorganismen und Enzyme zerlegt, und dies ist auch bei den von FISCHER hergestellten künstlichen Glycosiden (s. bei Glucose etc.) der Fall. Je nach der Natur der in den Sacchariden und der in den Glycosiden enthaltenen Einzelglycosen wirkt dies oder jenes Enzym ein, und FISCHER (265) glaubt, dass dies mit der Configuration der Glycosen zusammenhängt.

Wenn die Configuration der Glycosen ähnlich derjenigen ist, welche in den Enzymen (oder in der Hefe bei der Gährung) sich findet, wirken die Enzyme spaltend oder verändernd, sonst dagegen nicht. Derivirt z. B. das Glycosid von l-Glucose, so wirkt Invertinlösung nicht, während wenigstens eines der Glycoside, welche von d-Glucose abstammen, leicht zerlegt wird. Auf die Glycoside der Ramnose, Arabinose etc. wirkt Invertin nicht.

Emulsin (das Ferment der Mandeln, welches Amygdalin spaltet) lässt einige Glycoside, welche von Invertin gespalten werden, intakt, ebenso Maltose und Rohrzucker, zerlegt aber nach FISCHER den Milchzucker, welcher durch Invertin nicht angegriffen wird. Aehnlich wirken auf den Milchzucker die Enzyme des Kefirs.

Glucosemercaptale.

Mit Mercaptanen verbindet sich nach E. FISCHER (266) Glucose bei Gegenwart von starker Salzsäure, indem 1 Mol. Glucose mit 2 Mol. Mercaptan in Action tritt.

Glycoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$. 70 Grm. Glucose, 70 Grm. rauchende Salzsäure, 40 Grm. Aethylmercaptan werden unter Abkühlung geschüttelt, worauf sich allmählich Krystalle des Mercaptals abscheiden. Statt der Salzsäure kann man Bromwasserstoffsäure, 50proc. Schwefelsäure, Chlorzink anwenden. Farblose Nadeln oder Blätter. In heissem Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether und Benzol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 127 bis 128°. Schmeckt bitter, ist nicht giftig. Dreht links. $(\alpha)_D$ bei

$50^\circ = +29{\cdot}8^\circ$. Es ist eine schwache Säure und löst sich leicht in schwachen Alkalilösungen. Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wirkt nicht auf Phenylhydrazin. Erwärmen mit Säuren zerlegt es in seine Bestandtheile. Brom, salpetrige Säure, Permanganat, einige Metallsalze, concentrirte Salzsäure wirken zersetzend.

Kaliumsalz, schwer in concentrirter Kalilauge löslich.

Natriumsalz, $C_6H_{11}O_5(SC_2H_5)_2Na$. Feine Nadeln, in warmem Alkohol leicht löslich.

Glucose-Amylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$. Entsteht aus Glucose mit Amylmercaptan und Salzsäure. Bei 138 bis 142° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Glucose-Benzylmercaptan, $C_6H_{12}O_5(SC_7H_7)_2$, ist schön krystallisirt.

Glucose bildet nach SCHIFF (267) lose Verbindungen mit einer grossen Zahl von Aldehyden, mit Aceton, Helicin, Campher, Acetessigester, dagegen nicht mit Chloral, Pyrotraubensäure, Calciumglyoxylat. Man löst die Glucose in sehr schwach verdünnter Essigsäure und setzt die übrigen Stoffe zu (Campfer auch in Essigsäure gelöst). Farblose, gummöse Massen scheiden sich ab; diese werden mit Essigsäure abgewaschen und mit absolutem Alkohol so lange durchknetet und ausgewaschen, bis sie hart geworden sind. Man trocknet über Schwefelsäure. Es sind amorphe, hygroskopische Substanzen, welche sich mit Wasser zersetzen. Stets sind gleiche Moleküle von Glucose und dem betreffenden Stoffe darin. z. B.:

Benzaldehyd-Glucose, C_7H_6O, $C_6H_{12}O_6$.

Campfer-Glucose, $C_{10}H_{16}O$, $C_6H_{12}O_6$.

Furfurol-Glucose, $C_5H_4O_2$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Die Campherglucose riecht über Schwefelsäure getrocknet nicht nach Campher.

Leitet man in eine Lösung von 1 Mol. d-Glucose und $1\frac{1}{2}$ Mol. Resorcin Salzsäuregas, so entsteht nach E. FISCHER und JENNINGS (268) unter Verlust von H_2O

Glucose-Resorcin, $C_{12}H_{16}O_7$, amorphes Pulver, in Alkohol unlöslich. Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerlegt es theilweise in die Componenten.

Aehnliche Stoffe entstehen, wenn man andere Verhältnisse der Ausgangsmaterialien wählt. Beim Kochen von Glucose-Resorcin mit FEHLING'scher Lösung entsteht eine rothviolette Färbung.

Auf analoge Weise entsteht aus Glucose und Pyrogallol das amorphe Glucose-Pyrogallol, $C_{12}H_{16}O_8$; auch Orcin tritt auf diese Weise mit Glucose in Verbindung.

Glucose-Phloroglucin, $C_{12}H_{12}O_6$ ($= C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_3 - 3H_2O$), entsteht nach COUNCLER (168a) beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Bestandtheile. Es bildet sich eine Gallerte; durch porösen Thon, sowie durch Lösen in Alkohol wird es gereinigt. Amorph, gelb bis braun.

Anhydroglucosechloral, $C_8H_{11}Cl_3O_6$.

Chloralose und Parachloralose.

Beim Erhitzen von Glucose mit wasserfreiem Chloral im Rohr auf 100° tritt nach HEFFTER (269) Wasser aus, und es entstehen eine schwer lösliche und eine leicht lösliche Verbindung, welche gleich zusammengesetzt sind. Die leicht lösliche wirkt giftig. Erstere bildet kleine Blättchen, Schmp. 230°, letztere schöne, in heissem Wasser, Alkohol, Aether leicht, in ca. 150 Thln. kaltem Wasser lösliche Nadeln von 186° Schmp.

Beide reduciren FEHLING'sche Lösung und geben mit Chamäleon krystallisirte Säuren, welche bei 200° resp. 215° schmelzen und schwerlösliche Salze mit Barium und andern Metallen bilden.

HENRIOT und RICHET (270) haben diese Stoffe genau untersucht, sie nennen den leichter löslichen, bei 186° schmelzenden Chloralose und den schwerer löslichen Parachloralose. Man erhitzt je 1 Kgrm. wasserfreie Glucose und Chloralanhydrid im Wasserbade. Nach beendigter Reaction wird die glasige Masse mit Wasser gekocht, aus der Lösung scheidet sich Parachloralose krystallinisch ab, und aus der Mutterlauge erhält man durch Ausschütteln mit Aether die Chloralose.

Nach MEUNIER (271) entstehen Chloralose und Parachloralose aus Chloral und Glucose mit concentrirter Salzsäure.

Chloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Grosse Nadeln. Schmp. 187°. Ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge löslich. Wenig in Chloroform, kaum in Petroleum löslich. Dreht rechts $(\alpha)_D = +19{\cdot}4$, in alkalischer Lösung $= +15°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht gleich, wohl aber bei längerem Kochen, weil sie von kochendem Kali zersetzt wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verdünnte Säuren zersetzen sie je nach der Stärke langsamer oder schneller in Chloral und Glucose (272). Auch mit Wasser ist dies langsam der Fall.

Alkalien und kohlensaures Natron zersetzen die Chloralose beim Kochen unter Bildung von Ameisensäure und Zersetzungsprodukten des Zuckers.

Phenylhydrazin, Hydroxylamin, nascirender Wasserstoff sind ohne Wirkung.

Tetracetat, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$. Entsteht bei einstündigem Erwärmen von Chloralose mit Acetylchorid und Chlorzink. Krystalle. Schmp. 145°. Nicht in Wasser, aber in Aether und Aceton löslich.

Tetrabenzoat, $C_8H_7Cl_3O_2{\cdot}(C_7H_5O_2)_4$. Entsteht beim Erwärmen einer kalischen Lösung von Chloralose mit Benzoylchlorid. Prismen. Schmp. 138°. Sehr löslich in Alkohol und Aether, weniger in Chloroform, kaum in Petroleum, nicht in Wasser.

Disulfonsäure, $C_8H_9Cl_3O_4(SO_4H_2)_2$. Man digerirt mit rauchender Schwefelsäure, giesst nach 24 Stunden in Wasser und gewinnt mit Bariumcarbonat das

Bariumsalz, $C_8H_9Cl_3O_4{\cdot}(SO_4)_2Ba$. (Die Zahlen der Verff. stimmen nicht. T.)

Natriumsalz bildet Nadeln.

Chloralose ist ein starkes Hypnoticum und vermehrt zugleich die Reizbarkeit des Rückenmarkes (273).

Chloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6$. Diese CH_2 weniger enthaltende Säure entsteht beim Erwärmen von Chloralose mit verdünnter Salzsäure und Kaliumpermanganat. Man dampft ein, schüttelt mit Aether aus, führt in das Natriumsalz über und macht die Säure wieder frei. Feine Nadeln. Schmp. 212°, ziemlich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol löslich.

Natrium- und Kaliumsalz sind löslich, Metallsalze werden gefällt.

Parachloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Das Rohprodukt (s. o.) wird aus Alkohol krystallisirt. Prismen. Schmp. 227°. Sublimirbar. Schwer in Wasser, Aether, Chloroform, leichter in heissem Alkohol und in Kali löslich. Reducirt nicht. Wirkt nicht hypnotisch. Alkoholisches Kali zersetzt sie. Die übrigen Zersetzungen sind analog denen der Chloralose, nur langsamer (272).

Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Natriumamalgam sind ohne Wirkung. Jodwasserstoff bildet etwas flüchtiges Jodür.

Tetracetat, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$. Mit Chloracetyl und Chlorzink zu gewinnen. Lange Nadeln. Schmp. 106°. Im Vacuum destillirbar.

Benzoat. Gelatinös, mit Chlorbenzoyl und Kali oder Chlorzink zu erhalten.

Disulfonsäure.

Bariumsalz, $C_8H_9Cl_3O_4(SO_4)_2Ba$, entsteht wie die analoge Verbindung der Chloralose. Mikroskopische Nadeln.

Parachloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6 + 2H_2O$. Analog der Chloralsäure und wie jene zu gewinnen. Tafeln. Schmp. 202°. In Aether, heissem Wasser etc. leicht löslich.

Natriumsalz. Glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen der Glucose mit Säuren.

Glucosepentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$. Es existiren 2 isomere Pentacetate.

a) Erwig und Königs (274) erhielten beim Erhitzen von Glucose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bei 111 bis 112° schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, welche in 655·5 Thln. Wasser (275), in 77·3 Thln. absolutem Alkohol, und leichter in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig löslich sind. Sie drehen in Chloroform oder Benzol gelöst rechts. Kochende verdünnte Schwefelsäure und kaltes Ammoniak wirken zerlegend. Phenylhydrazinacetat wirkt kaum ein.

b) Franchimont (275) untersuchte die aus Glucose mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhaltene und bisher als Diglycoseoctacetat beschriebenen, bei 134° schmelzenden Krystalle genau und fand, dass sie Pentacetat der Glucose und isomer mit den bei 111 bis 112° schmelzenden Nadeln (s. o.) sind. Sie lösen sich in 1175 Thln. Wasser und 121·7 Thln. absoluten Alkohols und sind optisch inaktiv. Nach Tanret (275a) erhält man aus Dextrose und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Chlorzink dreiverschiedene Penta-Acetate, welche durch Krystallisation aus Alkohol und Chloroform zu trennen sind.

α-Penta-Acetat Schmp. 130°; $(\alpha)_D = + 4°$
β-Penta-Acetat „ 82°; $(\alpha)_D = + 59°$
γ-Penta-Acetat „ 111°; $(\alpha)_D = + 101·7°$.

Glucosepentabenzoat, $C_6H_7O·(C_7H_5O_2)_5$, entsteht nach Skraup (276) und nach Kueny (277) beim Schütteln von Glucoselösungen mit Benzoylchlorid und Natron nach Baumann. Nadeln. Schmp. 179°. Es wird durch Digestion mit Natriumäthylat leicht zerlegt.

Man kann das Glucosebenzoat nach Baisch (279) mit Natriumalkoholat in der Kälte zersetzen und die Glucose nachweisen, indem man in eine auf —5° abgekühlte Lösung von 7½ Grm. Natrium in 300 Cbcm. absolutem Alkohol 10 Grm. des zerriebenen Benzoats einträgt, nach 20 bis 40 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure sättigt, die Benzoësäure mit Aether entfernt und in der durch Eindampfen, durch Alkohol etc. von schwefelsaurem Natron befreiten Lösung den Traubenzucker durch Gährung, Osazonbildung, Drehung charakterisirt.

Das Glucosepentabenzoat bildet mit Phenylhydrazin nach Skraup kein Hydrazon oder Osazon und liefert beim Oxydiren keine Gluconsäure oder dergl.

Mit Acetessigsäureester und alkoholischem Ammoniak bildet Glucose 2 krystallisirte Produkte,

$C_{10}H_{16}NO_5$ vom Schmp. 130 bis 131°
$C_{16}H_{20}NO_8$ vom Schmp. 189 bis 190° [Biginelli (278)].

Verbindungen der Glucose mit Phenylhydrazin
(s. Handwörterbuch Bd. VI, pag. 47).

Glucosephenylhydrazon. Neben dem schon beschriebenen bei 144 bis 145° schmelzenden, mikroskopische Täfelchen bildenden entsteht nach SKRAUP (280) ein leichter lösliches, isomeres Hydrazon, besonders wenn man die Glucoselösung nicht heiss, sondern kalt bereitet hatte. Lange, weiche Nadeln. Schmp. 115 bis 116°(173). Das bei 115° schmelzende Hydrazon dreht in Wasser gelöst nach JACOBI (281) links, $(\alpha)_D$ Anfangs = − 15·3°, nach 15 Stunden = − 46·9°.

Vielleicht gehören das bei 111 bis 112° schmelzende Acetat und das bei 115 bis 116° schmelzende Hydrazon der Glucose mit Aethylenoxydlagerung, und das bei 134° schmelzende Acetat und das bei 144 bis 145° schmelzende Hydrazon der Glucose mit Aldehydlagerung an.

115 bis 116°	144 bis 145°
CH_2OH	CH_2OH
$CHOH$	$CHOH$
CH	$CHOH$
O⟨ $CHOH$	$CHOH$
$CHOH$	$CHOH$
$CH-N_2H_2C_6H_5$	$CH=N_2HC_6N_5$

Glycos(ephenylos)azon, $C_6H_{10}O_4(N_2H\cdot C_6H_5)_2$. Aus d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose erhalten. Gelbe Nadeln, Schmp. 205°, dreht in Eisessig gelöst links (282).

Glycosediphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5\cdot N_2(C_6H_5)_2$. Entsteht nach STAHEL (283) beim Mischen von alkoholischen Lösungen von Glucose und Diphenylhydrazin. Schwer lösliche Prismen. Schmp. 161 bis 162°.

Glycoson, $C_6H_{10}O_6$.

Oxydextrose, Oxyglucose, Glucoson.

Entsteht nach E. FISCHER (284) beim Behandeln von Glycosazon mit concentrirter Salzsäure. Man filtrirt die gefärbte Lösung vom salzsauren Phenylhydrazin ab, reinigt diese von Salzsäure u. s. w. und erhält einen Syrup, welcher mit Phenylhydrazin schon in der Kälte allmählich, und schnell bei 50 bis 60° wieder Glycosazon liefert.

Auch die Fällung des Glycosons als Bleiverbindung durch Zusatz von Baryt zu der bleihaltigen Lösung, und Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelsäure ist vortheilhaft.

Das Glycoson ist ein Syrup, welcher FEHLING'sche Lösung reducirt und nicht gährt. Es dreht schwach links. Alkalien und alkalische Erden zersetzen es, hierbei entstehen lösliche Salze. Mit Blausäure verbindet es sich zu einer krystallisirten Verbindung. Es verbindet sich sehr leicht mit Hydrazinderivaten und mit Diaminen.

Glycosonmethylphenylhydrazon (285), $C_6H_{10}O_5\cdot N_2CH_3C_6H_5$. 1 Thl. Glycoson, 1 Thl. Methylphenylhydrazin, 10 Thle. absoluter Alkohol geben nach ½ Stunde Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren weisse Blättchen sind. In Alkohol und Wasser löslich. Schmp. 171°.

Methylphenylglycosazon, $C_6H_{10}O_4\cdot(N_2CH_3C_6H_5)_2$. Entsteht aus 1 Thl. Glycoson, 10 Thln. Wasser und Ueberschuss an Methylphenylhydrazin und Essigsäure beim Stehen oder kurzen Erwärmen auf 70°. Erst fällt Oel, dann erscheinen Krystalle. In Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in heissem Benzol leichter löslich. Schmp. 152°. Mit Glucose selbst war es nicht zu erhalten.

Glycoson bildet nach FISCHER beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder beim Kochen mit Säuren Furfurol, ferner beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure.

Glycoson wird von Zinkstaub und Essigsäure in Lävulose und diese mit Natriumamalgam in Mannit verwandelt, Glucose entsteht nicht wieder, und folglich ist Glucose durch den Weg über das Glycoson in Lävulose verwandelt worden.

Anhydroglyco-m-p-Diamidotoluol, $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2C_6H_3 \cdot CH_3$. Entsteht aus wässerigen Lösungen von Glycoson und Orthotoluylendiamin ohne Zusatz von Säure im Wasserbade. Feine, biegsame, farblose Nadeln. Schmp. etwas über 180°.

Anhydrogluco-o-Diamidobenzol (285), $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$, entsteht aus Glucose und Orthophenylendiamin.

Glucoseamidoguanidin. Wie mit Phenylhydrazin reagirt Dextrose nach WOLFF (286), sowie nach HERZFELD und WOLFF (287) mit Amidoguanidin, welches nach THIELE (288) die Constistution, $CNH\begin{matrix}NH_2\\ \\NH \cdot NH_2\end{matrix}$, also ebenfalls die Hydrazingruppe besitzt, in dem Wasser abgespalten wird.

Bei Anwendung von Salzen des Amidoguanidins entstehen Salze der Dextroseverbindung, z. B.

$$CN_4H_6 \cdot HCl + C_6H_{12}O_6 = C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + H_2O.$$

Salzsaures Dextroseamidoguanidin, $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + H_2O$. 18 Grm. Dextrose, 100 Cbcm. 96% Alkohol, etwas Wasser, so dass sich die Hälfte der Dextrose löst, 11·05 Grm. Amidoguanidinchlorhydrat werden im Wasserbade gelinde erwärmt, und nach der Lösung bei Seite gestellt, worauf das Produkt krystallisirt. Schöne, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt der getrockneten Substanz 165°. Sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, fast nicht in Aether löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -8 \cdot 94°$. Säuren und Alkalien zersetzen es.

Schwefelsaures Dextroseamidoguanidin. Tafeln. Dreht links. Das saure Sulfat ist ein Syrup.

Salpetersaures Dextroseamidoguanidin. Durch Schmelzen von Dextrose und Amidoguanidinnitrat zu erhalten. Nadeln. Schmp. 180°.

Essigsaures Dextroseamidoguanidin. Nadeln.

Ein anhydrisches Acetat des Dextroseamidoguanidins, $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$, entsteht aus Dextroseamidoguanidinnitrat mit essigsaurem Natron und Acetanhydrid, es enthält 6 Acetyl- oder Acetatgruppen. Mikroskopische Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, kochendem Benzol, nicht in Ligroïn. Dreht stärker links als das Dextroseamidoguanidinnitrat. Mit Baryt werden 5 Acetylgruppen entfernt, und es entsteht ein Anhydromonoacetylderivat, $C_9H_{16}N_4O_5 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Dreht rechts. Reducirt nach dem Erhitzen mit Säure FEHLING'sche Lösung nicht.

Glucose löst sich nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (289) ziemlich leicht in methylalkoholischem Ammoniak (100 bis 125 Grm. in ½ Liter), und allmählich scheiden sich Krystalle einer mit Glucosamin aus Chitin isomeren Base aus; sie geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Stickstoff ab.

Glucoseoxim, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$. Entsteht nach JACOBI (290) aus Hydroxylamin und Traubenzucker beim Verdunsten. Feine Prismen. Schmp. 136 bis 137°. Leicht löslich. Schmeckt schwach süss. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Dreht links, $(\alpha)_D$ nach 18 Stunden $= -2 \cdot 2°$, die Anfangsdrehung ist stärker.

Reactionen der Glucose.

Cuprammoniumsulfat und Cuprammoniumacetat, d. h. Kupfersulfat oder -acetat in möglichst wenig Ammoniak, fällen Glucoselösungen nach einiger Zeit [GUIGNET (291)].

Auch Thymol und Schwefelsäure geben nach LINDO (292) mit den Glycosen Farbenreactionen.

Beim Erhitzen mit Kupfersulfat scheiden concentrirte Lösungen von Glucose nach MONNET (293) langsam Kupfer in Kryställchen aus, mit alkalischen Kupferlösungen wandelt sich das erst ausgeschiedene Kupferoxydul bei längerem Kochen in amorphes Kupfer um.

Methylenblau wird nach IHL (294), WOHL (295) beim Erwärmen mit Dextroselösung oder diabetischem Harn und Natron entfärbt. Da der normale Harn geringe Quantitäten reducirender Stoffe enthält, muss man ihn vor der Prüfung mit 9 Thln. Wasser verdünnen.

Safranin wird nach CRISMER (296) von einer mit Soda versetzten Glucoselösung entfärbt. Harnsäure, Kreatin und einige andere Substanzen, welche FEHLING'sche Lösung entfärben, sollen dies nicht thun, Eiereiweiss dagegen bewirkt ebenfalls Entfärbung.

HOPPE-SEYLER (297) weist Zucker im Wein und Harn durch die mit Orthonitrophenylpropiolsäure und Natron eintretende Blaufärbung (Indigobildung) nach. 5·76 Grm. obiger Säure werden in 100 Cbcm. 10proc. Natronlauge gelöst und dann zu 1150 Cbcm. verdünnt. 5 Cbcm. dieser Flüssigkeit geben beim Erwärmen mit 10 Tropfen Harn während $\frac{1}{4}$ Stunde kaum Reaction, wenn nichts Reducirendes vorhanden ist; 0·5% reducirende Substanz bringen Bläuung hervor. Normaler Harn giebt erst, wenn 1 Cbcm. derselben zugesetzt wird, Grünfärbung. Eiweiss stört wenig, 2% Eiweiss oder Ueberschuss an Zucker machen die Reaction roth.

Nach ROSENBACH (298) giebt Glucoselösung beim Kochen mit etwas Natronlauge und Nitroprussidnatriumlösung eine braunrothe bis orangerothe Farbe. Ebenfalls zuckerhaltige Harne; beim Ansäuern geben darauf die Mischungen mit zuckerhaltigem Harn eine bläuliche, diejenige mit zuckerfreim Harn eine grünliche Farbe.

Als Reaction auf Glucose und Zuckerarten (auch Stärke etc.) benutzen E. FISCHER und JENNINGS (299) die Herstellung von Resorcinderivaten und das Verhalten der letzteren gegen FEHLING'sche Lösung. Man versetzt 2 Cbcm. der Zuckerlösung mit 0·2 Grm. Resorcin, leitet unter Kühlung Salzsäuregas ein und lässt 1 bis 2 Stunden stehen; darauf verdünnt man, sättigt mit Natron und kocht mit etwas FEHLING'scher Lösung, worauf eine sehr charakteristische schön rothe Färbung eintritt, falls Zucker etc. vorhanden waren.

Zur Auffindung von Zucker im Harn hat VON JAKSCH (300) die Phenylhydrazinprobe empfohlen. Man erhitzt in einem Probierglase 6 bis 8 Cbcm. Harn mit 2 Messerspitzen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Messerspitzen essigsaurem Natron und eventuell etwas Wasser 20 bis 30 Minuten im kochenden Wasserbade, setzt dann in kaltes Wasser und untersucht den bei irgend erheblicher Menge Zucker bald entstehenden Niederschlag nach einigen Stunden (HIRSCHL) mikroskopisch. Sind unter dem Niederschlag gelbe Nadeln einzeln oder in Drusen zu sehen, so ist Zucker vorhanden, gelbe Plättchen oder braune Kügelchen beweisen nicht die Gegenwart von Zucker. Verschiedene empfehlen diese Probe warm, 0·1%, ja 0·03% Zucker soll auf diese Weise zu

entdecken sein. HIRSCHL (300) schreibt die oben genannten amorphen Plättchen oder die Kugeln der Gegenwart von Glucuronsäure in dem betreffenden Harn zu.

Beim Schütteln von diabetischem Harn und in geringerem Maasse von normalem Harn mit Benzoylchlorür und Natron nach BAUMANN's Verfahren erhält man Niederschläge von Glucosebenzoaten (s. d.).

WEDENSKI (301) versetzt frischen Harn mit etwas Natronlauge, filtrirt die getällten Phosphate ab, und schüttelt 100 Cbcm. des Filtrates mit 3 bis 5 Cbcm. Benzoylchlorid und 25 bis 40 Cbcm. Natronlauge von 10 bis 12 ﹪ bis zum Verschwinden des Benzoylchlorid-Geruches. Er erhielt aus 100 Cbcm. Harn zwischen 0·138 und 1·309 Grm. Benzoate, BAISCH (302) aus 1 Liter Harn etwas über 2 Grm. Benzoate. SALKOWSKI (303) erhielt aus 100 Cbcm. Harn 0·1 bis 0·36 Grm. Siehe auch LUTHER (304).

Man nimmt nach VON UDRANSKI, VON FODOR (305) und BAISCH (279) auf 100 Cbcm. Harn 10 Cbcm. Benzoylchlorid und 80 bis 100 Cbcm. 10proc. Natronlauge und schüttelt bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, gewaschen, mit verdünnter Salzsäure zerrieben, gewaschen, getrocknet. Der aus normalem Harn gewonnene geringe Niederschlag enthält nach BAISCH ausser Glucose noch ein nicht gährendes Kohlenhydrat, welches ein bei 175 bis 180° schmelzendes Osazon liefert [Isomaltose (220)], und ferner vielleicht thierisches Gummi (BAISCH).

Die von IHL und besonders von MOLISCH zur Auffindung von Zuckerarten benutzte Reaction von aromatischen Alkoholen und speciell des α-Naphtols bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ist von VON UDRANSKI (306) zu einer allgemeinen Methode ausgearbeitet und als »Naphtolprobe« oder auch »Furfurolprobe« eingeführt worden. Der Name beruht darauf, das nach VON UDRANSKI selbst sehr verdünntes Furfurolwasser bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ebenso wie mit Gallensäure (MYLIUS) auch mit zahlreichen anderen Stoffen, u. a. mit α-Naphtol, eine schöne rothviolette Reaction und gewisse Spectralabsorptionserscheinungen liefert. Da dieselbe Reaction nun beim Zusammenbringen von verdünnten Zuckerlösungen mit α-Naphtol und Schwefelsäure entsteht, und da nach H. SCHIFF beim Erhitzen von Zuckerlösungen mit concentrirter Schwefelsäure stets Furfurol entsteht, so wird die obige Zucker-α-Naphtolreaction nach MOLISCH und VON UDRANSKI als Naphtol-Furfurolreaction bezeichnet. Man bringt zu diesem Zweck einen Tropfen der betreffenden Zuckerlösung oder auch von Harn etc. mit 2 Tropfen einer 15proc. alkoholischen Lösung von α-Naphtol in einem reinen Reagensglase zusammen und lässt 12 Cbcm. ganz reine concentrirte Schwefelsäure am Rande des Glases hinunterlaufen, so dass sie unterhalb der trüben oberen Flüssigkeit sich sammelt (s. auch weiter unten).

An der Berührungsfläche der Schichten zeigt sich ein grüner Ring und oberhalb eine rothe Zone, welche, wenn man nun abkühlt und etwas schüttelt, carmoisinroth mit einem Stich ins Blaue wird.

Dies tritt noch mit Zuckerlösungen von nur 0·05 ﹪ und stets mit diabetischem Harn ein, selbst wenn dieser auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt war, da ein Harn mit 0·5 ﹪ Zucker, auf das Zehnfache verdünnt, 0·05 ﹪ Zucker enthält. Giebt ein auf das Zehnfache verdünnter Harn dagegen die Reaction nicht, so hält er weniger als 0·5 ﹪ Zucker und ist nicht als diabetisch zu betrachten.

Die Reaction tritt mit allen Kohlenhydraten und auch mit Glucuronsäure ein.

Diese Reaction ist von LUTHER (307), von ROOS (308), von TREUPEL (309) und zwar unter dem Namen »Furfurolreaction« geprüft und bestätigt worden. Es ist zur sicheren Erhaltung guter Resultate nöthig, a) ganz reine Schwefelsäure, b) reines α-Naphtol, c) reinen Alkohol (zur Naphtollösung) oder aber Chloroform anzuwenden, da sonst störende grüne Farben auftreten können. Ferner ist gut, zu dem Tropfen Zuckerlösung ½ Cbcm. Wasser und dann erst 1 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure zu geben, da auf diese Weise stärkere Erwärmung und bessere Reaction eintritt, so dass die untere Grenze des Gehaltes an Zucker, bei welcher noch Reaction eintritt, weiter auf 0·02 % erniedrigt wird. S. a. bei Rohrzucker.

Eine andere von VON UDRANSKI als »SCHIFF'sche Furfurolreaction« bezeichnete Reaction beruht darauf, dass Kohlenhydrate irgend welcher Art nach SCHIFF beim Erhitzen für sich und auch mit concentrirter Schwefelsäure etwas Furfurol geben, welches ein über die Mischung gehaltenes Papier mit Xylidin- oder Anilinacetat roth färbt.

Man erhitzt einen Tropfen Zuckerlösung oder verdünnten Harn mit 1 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure in einem reinen Reagensrohr und hält in die Mündung ein Streifchen Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von Xylidin in Eisessig und wenig Alkohol getränkt und getrocknet war.

Bei Gegenwart von 0·2 % Zucker in dem angewandten Tropfen Zuckerlösung tritt dann noch Röthung ein, und, wenn der Harn mit 4 Thln. Wasser verdünnt ist und die Reaction nicht giebt, ist er nicht diabetisch.

Da Eiweiss ähnliche Reactionen wie Zucker liefert, so muss eiweisshaltiger Harn vor der Probe enteiweisst werden, und zwar nicht mit Salpetersäure, da diese die Furfurolreactionen stört.

Die SCHIFF'sche Furfurolreaction giebt nach VON UDRANSKI jeder Harn, und somit ist stets Kohlenhydrat vorhanden, sei es Zucker, sei es thierisches Gummi oder auch ein Glucuronsäurederivat (TOLLENS). Fällt man mit Benzoylchlorür und Natron, so giebt der Niederschlag die Reaction sehr stark, aber auch das Filtrat giebt sie noch, wenn man nicht 1 Tropfen, sondern mehrere Cbcm. zu der Reaction verwendet. (Siehe über Furfurolbildung aus Kohlenhydraten bei Pentosen).

Quantitative Bestimmung der Glucose. (Handwörterbuch VI, pag. 53). Die wichtigste chemische Bestimmungsmethode der Dextrose ist nach wie vor diejenige mit alkalischer Kupferlösung, d. h. der sogen. FEHLING'schen Lösung.

Hier ist zu der titrimetrischen Bestimmung nach SOXHLET zu bemerken, dass nach brieflicher Mittheilung SOXHLET's die Vorschrift zur Herstellung der blauen Kupferlösung (34·639 Grm. Kupfervitriol zu 500 Cbcm. gelöst) richtig ist, diejenige zur Herstellung der weissen alkalischen Lösung dagegen anders aufgefasst werden muss, als dem wirklichen Wortlaut der gegebenen Vorschriften entspricht. Man soll nach dieser brieflichen Mittheilung 173 Grm. Seignettesalz in Wasser lösen, 100 Cbcm. Natronlauge, worin 51 Grm. NaOH enthalten sind, zusetzen, und dann mit Wasser zu 500 Cbcm. auffüllen.

SOXHLET's Originalarbeiten sind mit so hergestellter Lösung ausgeführt, von verschiedenen Seiten [u. A. von PREUSS und HERZFELD (310)] sind dagegen ähnliche Arbeiten mit der zu mehr als 500 Cbcm. aufgefüllten Lösung ausgeführt, und, da bis jetzt kein Widerspruch erhoben ist, kann man denken, dass beide Lösungen bei der Bestimmung von Dextrose gleiche Resultate geben. Doch ist dies meines Wissens noch nicht speciell geprüft.

BORNTRÄGER (311) räth, zur Controle der FEHLING'schen Lösung eine Invertzuckerlösung von 0·5 Grm. in 100 Cbcm. dadurch herzustellen, dass man 19 Grm. reinen Rohrzucker mit 10 Cbcm. Salzsäure von 1·188 spec. Gew. zu 100 Cbcm. löst, diese Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann 25 Cbcm. dieser Lösung nach Zusatz von Lackmus mit Natron neutralisirt und zu 1 Liter auffüllt.

SALKOWSKI (326) empfiehlt zur Zuckerbestimmung im Harn 10 Cbcm. Harn, 20 Cbcm. frische FEHLING'sche Lösung, 80 Cbcm. Wasser zu kochen, dann mit Salzsäure schwach anzusäuern, etwas mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen und mit Rhodanammonium zu versetzen. So wird das gelöste Kupferoxydul als Kupferrhodanür gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt, getrocknet, gewogen.

POLITIS (312) erhitzt die Glucoselösung mit einem Ueberschuss an einer besonderen $\frac{1}{10}$ normalen FEHLING'schen Lösung, filtrirt das Kupferoxydul ab und titrirt das noch vorhandene Kupfer nach dem Ansäuern mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron.

CAUSSE (313) räth, zu 10 Cbcm. FEHLING'scher Lösung 20 Cbcm. Wasser und 4 Cbcm. einer 5proc. Lösung von Blutlaugensalz zu geben, zu kochen und die Zuckerlösung einfliessen zu lassen, worauf Entfärbung ohne Absatz von Kupferoxydul das Ende des Titrirens anzeigt. Controleproben stehen noch aus. Nach Versuchen von POTT in Göttingen scheint die Methode keine Vortheile vor dem älteren Verfahren zu bieten (TOLLENS).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dextrose nach ALLIHN ist zu bemerken, dass Handwörterbuch VI, pag. 57, Z. 8 v. u., 60 Cbcm. zu lesen sind, folglich sind:

30 Cbcm. blaue Kupferlösung nach ALLIHN,
30 Cbcm. weisse alkalische (kalihaltige) Lösung nach ALLIHN,
60 Cbcm. Wasser,
25 Cbcm. Zuckerlösung

aufzukochen, abzufiltriren, zu waschen, zu reduciren etc.

Verschiedene bei den Zuckeranalysen in Betracht kommende Tabellen sind von WEIN (314) für den bequemen Gebrauch zusammengestellt worden.

Man kann auch nach WEIN (315) statt der ALLIHN'schen Lösung die SOXHLET'sche (natronhaltige) Lösung anwenden, muss dann jedoch WEIN's andere Tabelle zur Reduction des gewogenen Kupfers auf Dextrose anwenden. Im übrigen arbeitet man ebenso.

Statt der Asbestfiltrirröhren wenden manche Chemiker noch Papierfilter an, und manche empfehlen neuerdings wieder das Wägen des durch Rösten des Kupferoxyduls an der Luft entstehenden Kupferoxydes, so z. B. PRAGER (316), welcher Zweifel an der Unveränderlichkeit des zum Filtriren benutzten Asbestes hegt. Noch andere Methoden empfehlen u. A. GAUD (317).

Wegen einiger Nachtheile, welche die verschiedenen »FEHLING'schen Lösungen besitzen, und wegen der Einwirkung, welche bei längerem Kochen auch Rohrzucker auf die FEHLING'sche Lösung hat, so dass z. B. die Invertzuckerbestimmung neben Rohrzucker dadurch beeinflusst wird, ist in neuerer Zeit vielfach mit Lösungen von Kupfercarbonat in Kaliumcarbonat gearbeitet, von welchen die erste von SOLDAINI (318) angegeben ist, und welche jetzt collectiv als »SOLDAINI'sche Lösungen« aufgeführt werden.

A. SOLDAINI löste ursprünglich 15 Grm. Kupfercarbonat in 416 Grm. Kaliumbicarbonat, welche in Wasser gelöst waren, und verdünnte zu 1400 Cbcm.

Später gab E. SOLDAINI folgende Vorschrift: 3·464 Grm. Kupfervitriol und 297 Grm. doppelt kohlensaures Kali löse man in Wasser zu 1 Liter, koche längere Zeit und fülle zu 1 Liter auf.

100 Cbcm. dieser blauen Lösung werden zum Sieden erhitzt, und nach und nach mit Zuckerlösung bis zur Entfärbung und Abscheidung von Kupferoxydul versetzt. Ein zweiter definitiver Versuch mit der durch den ersten annähernd ermittelten Menge Zuckerlösung giebt die genau erforderliche Menge an Cbcm. der Zuckerlösung an. Das Kochen muss $\frac{1}{4}$ Stunde dauern.

DEGENER und SCHWEIZER (319), BODENBENDER und SCHELLER (320), STRIEGLER (321) wandten andere Verhältnisse an, und STRIEGLER gab eine Tabelle für Invertzucker.

PREUSS (322) wendet 15·8 Grm. Kupfervitriol und 594 Grm. Kaliumbicarbonat, zu 2 Liter aufgefüllt, an und kocht 150 Cbcm. dieser Lösung 10 Minuten mit der Invertzuckerlösung. Er giebt eine Tabelle hierzu.

HERZFELD (323) lässt 6·756 Grm. Kupfervitriol zu 100 Cbcm. gelöst, (100 Cbcm. der blauen FEHLING'schen Kupfervitriollösung) in eine Lösung von 297 Grm. Kaliumbicarbonnt in $\frac{3}{4}$ Liter Wasser giessen, das Gemisch eine Stunde im Wasserbade erwärmen und zu 1 Liter auffüllen. 100 Cbcm. dieser Lösung und 50 Cbcm. der Zuckerlösung (vorzugsweise Rohrzuckerlösung, deren Gehalt an Invertzucker bestimmt werden soll), werden rasch zum Kochen erhitzt und 5 Minuten im Kochen erhalten. Darauf setzt man 100 Cbcm. kaltes Wasser zu, filtrirt ab, reducirt zu Kupfer u. s. w. Hierauf folgen Tabellen.

OST (324) löst 23·5 Grm. Kupfervitriol einerseits und andererseits 250 Grm. einfach kohlensaures Kali mit 100 Grm. doppelt kohlensaurem Kali in Wasser, giesst die Kupferlösung in die Kaliumcarbonatlösung, mischt und füllt zu 1 Liter auf. Man kann die Lösung wie die FEHLING'schen Lösungen zum Titriren benutzen, besonders aber ist sie zur gewichtsanalytischen Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten brauchbar. 50 Cbcm. der obigen Kupferlösung werden mit Zuckerlösung und so viel Wasser, dass das Gesammtvolum 75 Cbcm. ist, 10 Minuten mässig gekocht und dann abgekühlt. Das Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrom reducirt.

OST giebt Tabellen für Glucose (Dextrose), Lävulose (Fructose), Invertzucker, Galactose, Arabinose, und es zeigt sich, dass die von den Zuckerarten abgeschiedenen Kupferoxydulmengen erheblich (bis zum doppelten) grösser sind, als die aus FEHLING'scher Lösung niedergeschlagenen. Ferner zeigt sich, dass die verschiedenen Zuckerarten auch gegen diese Lösung sich etwas verschieden verhalten. Weniger gut lässt sich Milchzucker auf diese Weise bestimmen.

SCHMÖGER (325) hat die OST'sche Kupfercarbonatlösung eingehend geprüft und ist im allgemeinen recht einverstanden mit deren Anwendung. Er fand jedoch, dass, wenn die zu prüfenden Flüssigkeiten Kalk enthalten, dieser sich theilweise mit dem Kupferoxydul niederschlägt, und dass aus einer zu kupferreichen Lösung sich leicht beim Kochen Kupferoxyd abscheidet.

Mehrfach wird zum Zweck der Zuckerbestimmung im Harn die Gährungsmethode in der Weise angewandt, dass das specifische Gewicht des ursprünglichen und des nach Hefezusatz vergohrenen Harns bestimmt wird. Die Differenz wird dann mit einem bestimmten Faktor (nach ROBERTS 230, MANASSEÏN 219, ANTWEILER und BREIDENBEND 218 resp. 263, WORM-MÜLLER 218 bis 274) multiplicirt, damit man den Procentgehalt des Harns an Zucker erhält. Abgesehen davon, dass, wie BUDDE (327) zeigt, die Faktoren je nach dem Zuckerreichthum des Harns wechseln müssen, scheint mir die Methode wegen der wohl kaum stets gleichmässig zu leitenden Gährung nicht mehr zu leisten, als das direkte

Auffangen der Kohlensäure in irgend einem der kleinen Gährungsapparate, welche in Gebrauch sind, in welche man Harn mit Hefe giebt, und in welchen man das Volum der Kohlensäure bestimmt.

Ein Aräometer zur specifischen Gewichts-Bestimmung des Harns vor und nach der Gährung hat SCHÜTZ (328) construirt.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des physiologischen Zuckers im normalen Harn hat ROOS (308) auf Thierharn angewandt und im Hundeharn mittelst der »Furfurolprobe« Färbungen, welche 0·32 bis 1·46 % Glucose entsprechen, mittelst der Benzoylprobe 0·46 bis 1·21 % Benzoësäureester erhalten; Kaninchen- und Pferdeharn gaben weniger, und zwar fiel nach vorherigem Zusatz von Bleiacetat und Filtration das mit Phenylhydrazin entstehende Osazon erst beim Erkalten in langen, schlanken Nadeln aus, welche bei 192 bis 194° schmelzen (Maltosazon? TOLLENS).

Zur Bestimmung von Zucker im Blut erhitzt man das Blut nach CLAUDE BERNARD mit Glaubersalzlösung und Essigsäure und untersuchte das Filtrat mit FEHLING'scher Lösung u. s. w.

Nach SCHMIDT-MÜHLHEIM und SEEGEN setzt man Eisenchlorid und essigsaures Natron zum Blut, erhitzt und untersucht das Filtrat.

Noch besser förderlich und klärend wirkt nach ABELES (329) eine Lösung von essigsaurem Zink in Alkohol mit kohlensaurem Natron. Man mischt 50 Cbcm. Blut mit 50 Cbcm. absolutem Alkohol, welcher 2·5 Grm. essigsaures Zink enthält, filtrirt und presst das Coagulum ab, extrahirt das Letztere mit Alkohol und macht die gemischten Filtrate mit kohlensaurem Natron alkalisch. Das völlig klare Filtrat wird auf 20 bis 30 Cbcm. eingedunstet, mit Wasser verdünnt, mit noch etwas Zinkacetat und kohlensaurem Natron versetzt, zu 300 Cbcm. aufgefüllt, filtrirt und wie gewöhnlich titrirt.

Nach dieser Methode erhielt PICKARDT (223) schöne, klare Flüssigkeiten, aus welchen schliesslich bei 204 bis 205° schmelzendes Glycosazon sich fällen liess.

Zur Bestimmung des Zuckers im Wein muss man letzteren vorher entfärben, dies geschieht entweder mit Bleiessig und zwar nach BORNTRAEGER (330) nach vorherigem Eindampfen des mit Natron gesättigten Weines und Wiederauflösen, oder aber nach VOGEL (331) einfacher mit Thierkohle.

Allgemeines über die Bestimmung von Zuckerarten, Stärke etc. in reinem Zustande oder in Vegetabilien findet man in der Abhandlung von E. SCHULZE (332).

Anhang zu d-Glucose.

a) **Anhydro-Glucose**, $C_6H_{10}O_5$. Lävoglucosan.

Die Formel ist nach RAOULT controlirt (es ist die Formel der Saccharine).

Dieser von TANRET (333) Lävoglucosan genannte, schön krystallisirte Stoff entsteht beim längeren Kochen der Glycoside Piceïn, Salicin, Coniferin mit starkem Barytwasser neben den sonstigen Spaltungsprodukten der betreffenden Glycoside, welche durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Man reinigt durch Krystallisation. Grosse, rhombische Krystalle, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Schmp. 178°. Dreht links, $(\alpha)_D = -66·6°$, in stärkerer Concentration $-71·5°$, in Alkohol $= -70·5°$, in Essigäther $= -77°$.

Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und gährt nicht. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysirt es zu Glucose. Die Lösungen lösen viel Kalk und Baryt auf.

Lävoglucosan-Tribenzoat, $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$. Mit Benzoylchlorid und Natron erhalten. Pulverförmig. Schmp. 194°.

Lävoglucosan-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink erhalten. Feine Nadeln. Schmp. 107 bis 108°. Leicht in Alkohol und Aether löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = - 45{\cdot}5°$.

b) **Glycosamin**, $C_6H_{13}NO_5$. Das bekanntlich aus Chitin mit Salzsäure entstehende Glycosamin erhielt WINTERSTEIN (333a) aus Pilzcellulose mit concentrirter Salzsäure.

Glycosamin-Pentabenzoat, $C_6H_8N(C_7H_5O_2)_5$, erhielt PUM (334) aus Glycosamin mit Benzoylchlorid und Natron.

Schneeweisse Nadeln. Schmp. 203°. KUENY (335) erhielt dagegen das Tetrabenzoat, $C_6H_9NO(C_7H_5O_2)_4$, ebenso wie BAUMANN (336) es ursprünglich gefunden hatte. Letzteres ist recht indifferent, es reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Blausäure. Mit rauchender Salpetersäure geht es in Dibenzoat über. Mit Methyljodür verbindet es sich (336).

c) **Mycosin**, $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$. Ein von GILSON (333b) aus den Pilzen *Claviceps purpurea* und *Agaricus campestris* nach den Methoden, welche man zur Isolirung und Reinigung der Cellulose anwendet, erhaltener amorpher Stoff, welcher mit dem Glycosamin zusammenhängt und vielleicht dem Methylglycosamin, $C_6H_{12}(CH_3)NO_5$, sehr nahe steht [s. o. WINTERSTEIN (333a].

Man extrahirt die Pilze mit Aether, verdünnter Natronlauge, sowie durch Kochen mit 2½proc. Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure und schmilzt ihn mit Kali.

Das Mycosin ist stickstoffhaltig, es färbt sich mit Jod und Schwefelsäure violettrosa und ist unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Sehr verdünnte Salzsäure, sowie verdünnte Essigsäure lösen es auf, concentrirtere Salzsäure fällt es als Chlorhydrat aus, ebenso Kalilauge.

Chlorwasserstoffsaures Mycosin, $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$, 2HCl, mikrokrystallinisches Pulver.

Schwefelsaures Mycosin. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

b) **l-Glucose**, $C_6H_{12}O_6$.

Antilogon der d-Glucose.

Sie entsteht nach E. FISCHER (337) aus l-Gluconsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Man beseitigt das Natron als Sulfat mittelst Alkohols und lässt den resultirenden Syrup krystallisiren. Kleine, harte, prismatische Krystalle, welche meist Warzen bilden. Schmp. 141 bis 143°. Sehr ähnlich der d-Glucose, doch krystallisirt sie leichter. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = - 51{\cdot}4°$.

l-Glucose zeigt mit Bierhefe keine Gährung.

Osazon. l-Glycosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmp. 205°. Identisch mit dem Osazon aus l-Mannose und l-Fructose, dreht links (0·1 Grm. Osazon in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst, giebt im 1 Decim.-Rohr —0·85°).

l-Glucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Man erhitzt 1 Thl. l-Glucose, Alkohol, 1½ Thle. Diphenylhydrin 2 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr, verdampft, reinigt das Oel mit Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser um. Farblose, schwerlösliche Nadeln, ähnlich dem d-Derivat. Schmp. 163 bis 164°.

l-Glucose bildet nach E. FISCHER (338) mit Alkohol und Salzsäure ein bisher amorphes Methyl-l-Glucosid, welches durch Invertin nicht gespalten wird.

c) **i-Glucose**, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht beim Mischen gleicher Theile d- und l-Glucose (337). Syrup. (Mischung von d- und l-Glucose oder racemische Verbindung? TOLLENS). Inaktiv. Mit Hefe vergährt d-Glucose, es bleibt l-Glucose zurück.

Mit Phenylhydrazin bildet es beim Erhitzen Phenylglycosazon.

i-Glucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Entsteht wie die Isomeren. Feine, farblose Blättchen. Schmp. 182 bis 183° (30° niedriger als die Isomeren).

Mannose.

Kommt als d-, l-, und i-Mannose vor.

d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$ (s. Handwörterb. VI, pag. 61 unter Isomannitose). Seminose.

Eine bis jetzt nur amorph erhaltene Hexose, welche von E. FISCHER (435) aus dem Mannit durch Oxydation mit Salpetersäure neben Lävulose (das Gemenge beider wurde früher als Mannitose beschrieben) gewonnen und von ihm und HIRSCHBERGER (436) genau untersucht und beschrieben ist.

Mannose entsteht ebenfalls durch Hydrolyse aus vielen Pflanzenstoffen und zwar aus dem in den letzteren enthaltenen Mannan oder Seminin.

REISS (437) erhielt sie aus einer grossen Reihe von Pflanzenstoffen mit verdickten Zellwänden, speciell aus verschiedenen harten Samen oder Früchten, wie Steinnüssen, Dattelkernen, und nannte sie Seminose.

Früher schon wurde sie auf diese Weise von GANS und TOLLENS (438) aus Salepknollen erhalten. Auch im Tannen- oder Fichtenholz ist sie vorhanden (439).

Einen der Mannose sehr ähnlichen Zucker erhielt KROMER (440) aus Skammonin und vielleicht Ipomoeïn durch Hydrolyse. Amorph, $(\alpha)_D = +17\cdot8°$.

Synthetisch ist sie von E. FISCHER hergestellt worden (s. pag. 651)

Charakteristisch und für die Auffindung und Abscheidung günstig ist die Eigenschaft der Mannose, mit Phenylhydrazin ein in Wasser sehr schwer lösliches Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, zu geben.

Darstellung. a) Aus Mannit. FISCHER (441) erwärmt 3 Kgrm. Mannit, 20 Liter Wasser, 10 Liter Salpetersäure von 1·41 spec. Gew. 5 bis 6 Stunden auf 40 bis 45°, kühlt ab, neutralisirt mit Soda und fällt die schwach essigsaure Lösung mit Phenylhydrazinacetat aus. Zersetzung des Hydrazons s. u.

b) Aus Pflanzenstoffen. Gepulverte Salepknollen (441) werden mit 6 Thln. 5proc. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und das erkaltete neutralisirte Filtrat mit Phenylhydrazinacetat gefällt.

Vortheilhafter ist die Herstellung aus Steinnüssen, den Früchten von *Phytelephas macrocarpa*, welche viel Mannan (Seminin) enthalten, und von welchen Drehspähne als Abfallsprodukt aus Steinnuss-Knopffabriken zu haben sind.

REISS hatte zuerst das Mannan mit 70proc. Schwefelsäure aus den Spähnen extrahirt und dann hydrolysirt, vortheilhafter ist jedoch die direkte Hydrolyse der Spähne selbst (442). 1 Thl. gesiebte Steinnussspähne, 2 Thle. 6proc. Salzsäure werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann gepresst und ausgewaschen. Die Lösung wird mit Kohle behandelt, neutralisirt, mit Phenylhydrazinacetat gefällt. Man erhält 37 § der Spähne an Hydrazon.

Aus dem Hydrazon erhält man die Mannose auf zwar umständlichem, aber gut ausführbarem Wege.

100 Grm. Mannosehydrazon (441) löst man in 400 Grm. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, kühlt nach ¼ Stunde in einer Kältemischung und saugt das salzsaure Phenylhydrazin, welches sich abgeschieden hat, mittelst der Pumpe ab.

Das dunkelrothe Filtrat wird mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat gesättigt, vom Chlorblei abgesogen, mit Baryt alkalisch gemacht und durch Schütteln mit Aether von Phenylhydrazin und Verunreinigungen befreit. (S. a. HERZFELD (441a).

Die Lösung wird mit Kohlensäure und Thierkohle entfärbt, im Vacuum auf 300 Cbcm. eingedampft, von einem Rest von Chlorbarium mit Schwefelsäure und Bleicarbonat befreit. Man concentrirt zum Syrup, löst in absolutem Alkohol, fällt etwas Blei mit Schwefelwasserstoff und darauf die Mannose mit Aether aus. Man erhält 60 Grm. Syrup, welcher etwa 90 § reine Mannose enthält.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$, wird als Syrup oder durch nochmaliges Lösen in warmem, absolutem Alkohol, Fällen mit Aether und Stehen unter absolutem Alkohol als hartes, amorphes, zerfliessliches Gummi erhalten. In absolutem Alkohol ist Mannose schwer löslich, in Aether unlöslich. Mannose dreht schwach rechts (442), $(\alpha)_D = +14{\cdot}36°$. Mannose gährt leicht mit Bierhefe und auch mit *Saccharomyces apiculatus* (443). Sie färbt nicht fuchsinschweflige Säure. FEHLING'sche Lösung wird reducirt, 1 Cbcm. = 4·307 Grm. Mannose.

Zur Entdeckung und auch zur quantitativen Bestimmung dient essigsaures Phenylhydrazin, welches nach kurzer Zeit in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme das in Wasser fast unlösliche Mannose-Hydrazon ausfällt, während andere Zuckerarten erst bei tagelangem Stehen in der Kälte einen Niederschlag geben. Mannose giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure (441, 444), sie zersetzt sich ähnlich wie Glucose und Galactose und zwar langsamer als Lävulose.

Mit Mannose digerirte Carenz-Hefe erfüllt sich nach CREMER (445) mit Glycogen.

Beim Carenz-Kaninchen bewirkt Mannose nach CREMER (445, pag. 51) Glycogensteigerung.

Mit Brom liefert Mannose Mannonsäure (442).

Mit Natriumamalgam wird Mannose viel leichter und reichlicher als Dextrose zu Mannit reducirt (436). Anfangs entweicht kaum Wasserstoff.

Mannose verbindet sich besonders bei Gegenwart eines Tröpfchens Ammoniak mit Blausäure und es scheidet sich das Amid der Mannosecarbonsäure (Mannoheptonsäure) ab (441).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° giebt Mannose neben Humin etwas Furfurol (441).

Acetylchlorid bildet ein amorphes Acetylprodukt, welches der Acetochlorhydrose ähnlich ist (442).

Bleiessig (446, 437) fällt concentrirte Mannoselösungen sofort, verdünnte erst allmählich. Ammoniak und Bleiessig fällen

Mannose-Bleioxyd, $C_6H_{12}O_6 \cdot PbO + H_2O$ [REISS (437)]. Weiss gelatinös, im Ueberschuss an Bleiessig löslich, ebenfalls in warmem Wasser (446)

Mannose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Der nach FISCHER mit Phenylhydrazinacetat erhaltene rohe Niederschlag ist meistens gelb, nach dem Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser sind es feine, glänzende, fast farblose oder gelbröthliche Blättchen. Schmp. vor dem Umkrystallisiren 188° (435), nachher 195 bis 200° (446). In Wasser, absolutem Alkohol, Aceton ist es sehr schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. In concentrirter Salzsäure, dann in Wasser gelöst, dreht es vorübergehend links (447).

Mannose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Concentrirte Mannoselösung und alkoholische Lösung von Diphenylhydrazin werden nach STAHEL 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aether fällt das Produkt krystallinisch. Farblose Prismen. Schmp. 153°.

Osazon. Glycosazon (441), $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Es entsteht beim längeren Erhitzen des Mannosehydrazons mit Wasser und Phenylhydrazinacetat. Gelbe Nädelchen. Schmp. 205 bis 206°. In Eisessig gelöst, dreht es links. Identisch mit dem Osazon aus Dextrose und Lävulose.

Mannose-Oxim, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$ (446) oder

Isonitroso-Mannose (437, 449).

Es entsteht sehr bald in Krystallen beim Vermischen von concentrirter Mannoselösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda. Schöne, farblose Krystalle. Schmp. bei raschem Erhitzen 184°, bei langsamem 176 bis 180°. Sehr leicht in warmem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 3 \cdot 2°$.

Mannose-Aethylmercaptal (450). Analogon des Glucose-Aethylmercaptals. Nadeln von 132 bis 134° Schmp.

l-Mannose, $C_6H_{12}O_6$.

Die mit d Mannose stereoisomere entgegengesetzte Verbindung. Sie entsteht aus der l-Mannonsäure oder Arabinosecarbonsäure durch Reduction [FISCHER (451)]. 1 Thl. des Lactons dieser Säure wird in 10 Thln. Wasser gelöst, mit wenig Schwefelsäure angesäuert und in einer Kältemischung mit Natriumamalgam in saurer Lösung geschüttelt. Die dann stark reducirende Flüssigkeit wird mit Kohle geklärt, dann neutralisirt, verdampft, mittelst Krystallisation und Alkohol von Natriumsulfat und l-mannonsaurem Natrium befreit und verdunstet. Sie bleibt ferner bei der Gährung von i-Mannose mit Hefe zurück, indem hierbei d-Mannose zerstört wird.

l-Mannose ist in ihren Eigenschaften der d-Mannose äusserst ähnlich, nur dreht sie links statt rechts.

Gegen Phenylhydrazin verhält sie sich wie d-Mannose, doch dreht das Hydrazon, in concentrirter Salzsäure, dann in Wasser gelöst vorübergehend nicht links, sondern rechts, das Hydrazon vorübergehend rechts [FISCHER (447)].

Mit Hefe vergährt l-Mannose, wenn überhaupt, sehr schwer.

Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung bildet l-Mannit, doch geht die Umwandlung langsamer vor sich, als diejenige von d-Mannose in d-Mannit.

Osazon. l-Glucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmp. 205, »identisch mit dem Osazon aus l-Glucose und l-Fructose«, dreht in Eisessig gelöst rechts, während das Osazon aus d-Glucose und d-Fructose links dreht.

l-Mannose giebt mit Blausäure das Nitril der l-Mannoheptonsäure (452).

i-Mannose.

Diese durch Compensation inaktive Modifikation wird durch Mischung von d- und l-Mannose entstehen. Sie ist von FISCHER (447) aus i-Mannonsäurelacton (aus einer Mischung von d-Mannonsäurelacton und l-Mannonsäure- oder Arabinosecarbonsäurelacton) durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten.

Farbloser Syrup, sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol und sehr schwer in absolutem Alkohol löslich. Optisch inaktiv.

Hefe zerlegt die in i-Mannose enthaltene d-Mannose sehr rasch, die l-Mannose dagegen nicht oder kaum, so dass letztere zurückbleibt.

i-Mannose liefert mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung den i-Mannit, welcher identisch mit α-Acrit ist.

i-Mannosehydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot HN_2C_6H_5$. Sehr ähnlich den übrigen Mannosehydrazonen. Schmp. 195°. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist optisch inaktiv.

Osazon, i-Glycosazon, $C_6H_{10}O_4(HN_2C_6H_5)_2$. 1 Thl. i-Mannose, 2 Thle. Phenylhydrazin, Essigsäure und 40 Thle. Wasser geben nach ½stündigem Erhitzen inaktives Glycosazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 217° schmilzt und sich aus 250 Thln. siedenden Alkohols in Nadeln umkrystallisiren lässt. Die Lösung in 60 Thln. Eisessig dreht das polarisirte Licht nicht. FISCHER hält i-Glycosazon und α-Acrosazon (aus Acrose, welche aus Acroleïn mit Baryt erhalten war) für identisch.

Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Eine der Glucose sehr nahe stehende Hexose. Sie existirt als d-, l- und i-Gulose.

d-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Von E. FISCHER und PILOTY (453) aus Zuckersäure und aus Gulonsäure hergestellt. Man reducirt das Gulonsäure-Lacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neutralisirt mit Schwefelsäure, behandelt mit Alkohol u. s. w. Farbloser Syrup. Mit Hefe gährt d-Gulose nicht.

Mit Phenylhydrazin werden Hydrazon und Osazon gebildet (s. l-Gulose).

Mit Salpetersäure wird Gulose in d-Zuckersäure verwandelt.

l-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht nach E. FISCHER und STAHEL (454) aus dem Lacton der l-Gulonsäure (Xylosecarbonsäure) mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

Süsser Syrup, dreht schwach rechts, ist nicht gährungsfähig, giebt mit Natriumamalgam den l-Sorbit.

Phenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2HC_6H_5$. Entsteht aus 1 Thl. Syrup, Phenylhydrazin, 50 proc. Essigsäure und 2½ Thln. Wasser. Nach dem Umkrystallisiren bildet es feine weisse Nadeln. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Schmp. 143°.

Phenylosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen mit Ueberschuss von Phenylhydrazin. Feine, gelbe Flocken, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Schmp. 156°.

i-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht nach E. FISCHER (Ber. 25, pag. 1029) aus der inaktiven, 10proc. wässrigen Lösung der Lactone der d- und l-Gulonsäure mit Natriumamalgam. Farbloser Syrup, welcher nicht krystallisirt.

Phenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Entsteht aus 4 Grm. Syrup, 2 Grm. Wasser, 2 Grm. Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure. — Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 143°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Abgesehen vom optischen Verhalten ist es dem l-Gulosephenylhydrazon so ähnlich, dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob es als eine racemische Verbindung oder nur als ein mechanisches Gemisch der beiden aktiven Hydrazone betrachtet werden muss.

Phenylosazon, $C_6H_{10}O_4\,(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus der wässrigen Lösung des Zuckers und essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme. Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Essigäther reine, gelbe Nadeln vom Schmp. 157 bis 159 (uncorr.). Unterscheidet sich von dem l-Phenylglucosazon durch die viel geringere Löslichkeit in heissem Wasser und durch die Art der Krystallisation. Zeigt in 2·5 proc. alkoholischer Lösung in 1 Dcm.-Rohr keine wahrnehmbare Drehung. — Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem gleich zusammengesetzten Phenyl-β-Acrosazon (aus Acroleïnbromid oder Glycerin), unterscheidet sich aber von diesem durch die verschiedene Löslichkeit in Essigäther.

Idose, $C_6H_{12}O_6$.

Existirt als d-, l- und i-Idose. Diese entstehen durch Reduction aus den zugehörigen Idonsäuren, von denen die l-Idonsäure neben der l-Gulonsäure aus Xylose gebildet wird. Beide lassen sich durch Erhitzen mit Pyridin in einander überführen. Auf gleiche Art entsteht die d-Idonsäure aus d-Gulonsäure. Näheres ist noch nicht bekannt. (E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3203.)

Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

Der Name Lactose für Galactose scheint mit Recht zu verschwinden; er möge für den Milchzucker bewahrt werden.

Von Galactose existiren:

d-Galactose, d. h. die länger bekannte Hexose,

l-Galactose, der optisch entgegengesetzte Zucker,

i-Galactose, die nicht drehende Substanz.

d-Galactose (s. Handwörterbuch VI, pag. 68).

d-Galactose entsteht ausser aus den früher genannten Stoffen noch aus mancherlei anderen, indem die in den betreffenden Substanzen vorhandenen amorphen oder schwer krystallisirten Kohlenhydrate durch Erhitzen mit verdünnter Säure der Hydrolyse verfallen.

Hierzu gehören Isländisches Moos (396) und andere Flechten (397), Misteln (396), Vogelleim (396), Myrrhen-Gummi (398), [neben Dextrose und Pentosen (396)], Pfirsichgummi (390), Pflaumengummi (399). Ferner sämmtliche Galactan oder Paragalactan haltenden Vegetabilien, welche E. SCHULZE (400) mit STEIGER und MAXWELL (401) untersucht haben, ferner Pectinstoffe aus Mohrrüben und aus Birnen (396), Ausschwitzungen aus Zuckerrüben [v. LIPPMANN (402)].

Galactose entsteht ferner neben Dextrose und Lävulose (wie aus Raffinose) aus Stachyose, von welcher bei der Hydrolyse die Hälfte in Galactose übergeht [E. SCHULZE u. v. PLANTA (403)], weiter hydrolytisch aus amorphem Digitalin (Digitonin) neben Dextrose [KILIANI (404)].

Aus Galactonsäure-Lacton erhält man sie nach E. FISCHER (405) mit Natrium-Amalgam zurück.

Die früher als Cerebrose beschriebene Zuckerart aus Gehirnstoffen hat sich als Galactose erwiesen [THIERFELDER, (406), BROWN und MORRIS (407)].

Galactose stellt OST (408) aus Milchzucker durch 6stündiges Kochen mit der 4fachen Menge 2proc. Schwefelsäure oder durch 4stündiges Kochen mit der 10fachen Menge 2proc. Schwefelsäure her. Die Flüssigkeit wird entsäuert, abgedampft und die nach dem Impfen mit etwas Galactose allmählich abgeschiedene rohe Galactose durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Umkrystallisiren geschieht am besten, indem man die rohe Galactose mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes an Wasser gelinde erhitzt und löst und darauf die Flüssigkeit mit dem doppelten Gewicht des Wassers an 93proc. Alkohol vermischt [TOLLENS (409)]. Schmp. nach MUNTZ (410), E. FISCHER (411), E. SCHULZE (412) 162°.

Als Anfangsdrehung der Galactose fanden PARCUS und TOLLENS (413) $(\alpha)_D = +117{\cdot}2°$.

Wie früher angegeben, zeigt Galactose nach einigen Autoren (PASTEUR, FUDAKOWSKI, v. LIPPMANN, STONE u. TOLLENS) mit Bierhefe gute Gährung,

nach Anderen (KILIANI, KOCH, HERZFELD, HAYDUCK) dagegen nicht. BOURQUELOT (414) hat dies dadurch zu erklären versucht, dass reine Galactose nicht mit Hefe gährt, Galactose aber, welcher Dextrose, Lävulose oder Maltose beigemischt sind, durch die Gährung der letzteren ebenfalls zum Gähren gebracht wird. TOLLENS und STONE (415) haben dann gezeigt, dass reine Galactose unter günstigen Bedingungen, d. h. mit kräftiger Bierhefe und Hefeabkochung als Nährlösung zwar langsamer als Dextrose, aber nahezu ebenso vollständig wie letztere vergährt. Ist keine gute Nährlösung vorhanden, so bleibt die Gährung unvollständig.

Mit *Saccharomyces apiculatus* gährt Galactose nach F. VOIT (416) und nach CREMER (417) nicht.

Mit Blausäure und einem Tropfen Ammoniak giebt Galactose nach KILIANI (418), sowie MAQUENNE (419) das Amid der Galactose-Carbonsäure (Galaheptonsäure). Nach E. FISCHER (419a) entstehen hierbei zwei isomere Säuren.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak fällt Galactose aus Lösungen [GIRARD (420)].

Verbindungen der Galactose.

Galactose-Pentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, entsteht nach ERWIG und KÖNIGS aus Galactose beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (LIEBERMANN). Bei 142° schmelzende, glänzende, gemessene Krystalle, welche in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Wasser, heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther leicht löslich sind. Dreht rechts. Indifferent gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Brom. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es beim Kochen.

Galactose-Pentabenzoat, $C_7H_7O(C_7H_5O_2)_5$, entsteht nach SKRAUP (424) aus Galactoselösung mit Benzoylchlorid und Natron (BAUMANN-SCHOTTEN). Undeutliche Krystallwarzen oder Nädelchen. Schmp. 165°. [PANORMOFF (425) fand 78 bis 82°].

Galactose-Hydrazon dreht in wässriger Lösung links (426), $(\alpha)_D = -21{\cdot}6°$ (427).

Galactose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$, [STAHEL (428)]. Prismen. Schmp. 157°.

Osazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, ist, in Essigsäure gelöst, optisch inaktiv (429).

Galactosoxim oder Isonitrosogalactose, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$, ist von JACOBI (430) mittelst Hydroxylamins hergestellt worden. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +14{\cdot}5$ bis 15°.

Galactose-Anilid, $C_6H_{12}O_5 \cdot NC_6H_5$. Entsteht nach SOROKIN (431) beim Erhitzen von Anilin, Galactose und Alkohol bis zur Lösung, Eindampfen zur Hälfte, Fällen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. Nädelchen, löslich in Alkohol und Wasser, Schmp. gegen 147°. Dreht links, $(\alpha)_D = -31$ bis 33°. Alkalien und Säuren wirken zersetzend.

Galactose-Paratoluid, $C_6H_{12}O_5 \cdot N \cdot C_7H_7$. Auf analoge Weise herzustellen. Nädelchen. Schmp. 139°. Dreht links, $(\alpha)_D$ in Methylalkohol $= -34°$, in Aethylalkohol $= -10{\cdot}9°$.

Galacto-o-Diamidobenzol, $C_6H_{10}O_5 \cdot (NH)_2C_6H_4$. Von GRIESS und HARROW (432) aus den Bestandtheilen gewonnen. Nädelchen. Schwer löslich. Schmp. 246°.

Chlorhydrat, $C_6H_{10}O_5 \cdot (NH)_2C_6H_4$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bromhydrat, $C_6H_{10}O_5 \cdot (NH)_2C_6H_4$, HBr. Beide Salze sind Nadeln oder Blätter, in Wasser löslich.

Galacto-o-Diamidobenzoësäure, $C_6H_{10}O_5 \cdot (NH)_2C_6H_3COOH + H_2O$. Aus Galactose und γ-Diamidobenzoësaure, Wärzchen oder Nädelchen.

Galactose-Aethylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, entsteht nach E. FISCHER (422) aus Galactose, Mercaptan und Salzsäure beim Erwärmen auf 50 bis 60°. In kaltem

Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Nadeln von 140 bis 142° Schmp. Dreht links.

Galactose-Amylmercaptal bildet Krystalle.

Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3 + H_2O$. Wird nach E. FISCHER und BEENSCH (423) aus Galactose, Methylalkohol und Salzsäuregas erhalten (s. Methyl-Glucosid).

Nach FISCHER (166a) entstehen beim Kochen von Galactose mit Methylalkohol, welcher 0·25 % HCl enthält, und darauf folgendem langen Erhitzen auf 100° α- und β-Methyl-Galactosid. Man entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft zum Syrup und fällt mit Aceton die Methylgalactoside aus.

Essigäther löst beim Kochen die α-Verbindung, welche auskrystallisirt, ungelöst bleibt die β-Verbindung.

α-Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3 + H_2O$, Nadeln oder Säulen. Sehr löslich. Beim Trocknen bei 85 bis 90° wird es wasserfrei. Schmp. (wasserfrei) 111 bis 112°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +179°$. Säuren invertiren, Hefe und Emulsin nicht.

β-Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, Krystalle. Sehr löslich in Wasser, in 25 Thln. heissen absoluten Alkohols löslich. Dreht in Wasser gelöst nicht in Boraxlösung rechts, $(\alpha)_D = +2·6°$.

Emulsin spaltet es.

Neben diesen beiden Verbindungen entsteht noch eine dritte.

Aethyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ (423). Analog dem Methyl-Galactosid. Nadeln. Schmp. 136°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +178·7°$.

Galactosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$ (423). Entsteht aus Galactose, Gluconsäure und Salzsäure. Zu ihrer Isolirung benutzt man die Schwerlöslichkeit in Eisessig. Verdünnte Säuren hydrolysiren zu den Bestandtheilen.

Calciumsalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Amorph.

Galactose löst sich nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (433) in ammoniakalischem Methyalkohol und bildet stickstoffhaltige Krystalle.

Ueber den Nachweis in Vegetabilien s. o. pag. 696.

Quantitative Bestimmung der Galactose.

Aus Kupferkaliumcarbonat reduciren nach OST 50 Milligrm. Galactose 143 bis 145 Milligrm. Kupfer.

STEIGER (434) benutzt eine modificirte FEHLING'sche Lösung.

a) 34·64 Grm. Kupfervitriol zu 500 Cbcm.

b) 173 Grm. Seignettesalz in 400 Cbcm. Wasser.

c) 500 Grm. Natronhydrat zu 1000 Cbcm.

80 Cbcm. der Lösung b, 20 Cbcm. der Lösung c), 100 Cbcm. der Lösung a) werden gemischt, und von dieser Lösung werden 60 Cbcm. mit 60 Cbcm. Wasser und 20 Cbcm. der Zuckerlösung 3 bis 4 Minuten gekocht, dann wird das Kupferoxydul abfiltrirt, gewaschen reducirt.

Galactose	Kupfer (Auszug)
250 Milligrm.	434·5 Milligrm.
225·0 „	393·6 „
150 „	277·5 „
100 „	188·7 „
50 „	94·8 „
25 „	49·9 „

l-Galactose.

Entsteht nach FISCHER und HERTZ (426) aus i-Galactose durch Behandlung mit Hefe, indem d-Galactose vergährt. Genaues Antilogon der d-Galactose. Schmp. 162 bis 163°. Dreht links, $(\alpha)_D = -74 \cdot 7°$.

Hydrazon. Schmp. 158 bis 160°, dreht in wässriger Lösung rechts.

Osazon. Schmp. 192 bis 195°.

l-Galactose giebt mit Salpetersäure gewöhnliche Schleimsäure und mit Natriumamalgam gewöhnlichen Dulcit.

i-Galactose.

Aus inaktivem Galactonsäure-Lacton, welches durch Reduction der Schleimsäure (Schleimsäure-Lacton oder -Diäthylester) gewonnen worden ist, entsteht sie nach FISCHER und HERTZ (426) durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Wahrscheinlich auch durch Oxydation des Dulcits (426). Harte, farblose Krystalle. Schmp. 140 bis 142°. i-Galactose liefert mit Hefe l-Galactose.

Phenyl-Hydrazon. Schmp. 158 bis 160°. Osazon. Schmp. 206°.

Talose, $C_6H_{12}O_6$.

d-Talose, $C_6H_{12}O_6$.

Hexose der Talonsäure.

d-Talonsäuresyrup wird nach E. FISCHER (455) mit Natriumamalgam in saurer Lösung reducirt. Syrup.

Phenylhydrazon ist leicht löslich.

Phenylosazon ist schwer löslich, nicht von Galactosazon zu unterscheiden.

Talose geht mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung in Talit über.

i-Talose, $C_6H_{12}O_6$.

Diese Zuckerart scheint beim Oxydiren von Dulcit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure zu entstehen, wenigstens liefert das so entstehende Gemenge von reducirenden Zuckern mit Natriumamalgam neben Dulcit auch i-Talit (455).

Fructose (**Lävulose, Fruchtzucker**), $C_6H_{12}O_6$ (Handwörterbuch Bd. VI pag. 20).

Sie ist nach E. FISCHER eine Ketose (s. o.). Kommt als d-, l-, i-Fructose oder d-, l-, i-Lävulose vor. d-Fructose ist der bisher Lävulose genannte linksdrehende Zucker. Die beiden Namen werden neben einander gebraucht.

d-Fructose (d-Lävulose), $C_6H_{12}O_6$.

Sie kommt ausser an den früher angegebenen Orten u. A. in den Früchten des Paradiesapfels *(Lycopersicum esculentum)* nach BRIOSI und GIGLI (339) und nach PASSERINI (340) neben Dextrose in hervorragendem Maasse vor. Sie entsteht bekanntlich aus Inulin, Irisin, Sinistrin u. s. w. durch Hydrolyse. Letztere wird nach BOURQUELOT (341) auch durch ein Ferment aus *Aspergillus niger* (vielleicht Inulase) bewirkt. Sie entsteht vielleicht in erheblicher Menge beim Oxydiren von Sorbit mit Brom, wenigstens giebt die Oxydationsmischung gewöhnliches Glucosazon (342), welches von Lävulose herrühren kann.

Linksdrehenden Zucker, welcher mit Lävulose darin übereinstimmt, dass seine Drehung sich beim Erhitzen vermindert, dass er die Resorcinreaction giebt und dass er ein bei 205° schmelzendes Osazon liefert, dagegen sich durch anderes,

so durch Fällbarkeit mittelst Bleiessig, von Lävulose unterscheidet, hat KÜLZ (342) aus Harn abgeschieden [S. a. ZIMMER, RÖHMANN u. A. (343)].

Linksdrehender Zucker, höchst wahrscheinlich Fructose, entsteht nach SALKOWSKI (344) bei der Autodigestion von Hefe in Chloroformwasser, wenn die Hefe vorher sterilisirt war, fand dies nicht statt.

Der süsse Zucker der Früchte enthält neben Rohrzucker [KULISCH (345) BEHREND (346)] gegenüber der Dextrose (Glucose) einen Ueberschuss an Lävulose. Dies geht besonders aus den Untersuchungen über den Saft der Aepfel und Birnen, welche zur Obstweinbereitung dienen, hervor. So findet BEHREND starke, specifische Linksdrehungen des Zuckergemenges; $(\alpha)_D = -70$ bis 80° oder mehr, so dass 3 bis 4 Thle. Fructose auf 1 Thl. Glucose vorhanden sein werden.

Die Darstellung von Lävulose geschieht nach der von Anderen und mir mehrfach erprobten Vorschrift von HÖNIG, SCHUBERT und JESSER (348). Man erwärmt 1 Thl. Inulin höchstens eine Stunde lang im Wasserbade mit 5 Thln. einer ½proc. Schwefelsäure, erwärmt dann mit kohlensaurem Barium und dampft das Filtrat zum dünnen Syrup ein, welcher nach dem Einimpfen von etwas Lävulose relativ schnell krystallisirt. Man kann den Syrup auch in heissem, absolutem Alkohol lösen, nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom Ausgeschiedenen abgiessen und impfen. Es scheiden sich dann langsam harte Krystalle des Anhydrids ab.

WOHL (349) wendet sehr wenig Salzsäure und wenig Wasser an. In einen ERLENMEYER'schen Kolben giebt man 50 Cbcm. Wasser mit soviel Salzsäure, dass diese 0·01 % des Inulins und ca. der Hälfte des Aschengehalts des Inulins entspricht, rührt 200 Grm. Inulin ein, und erhitzt unter Rühren ½ Stunde im kochenden Wasserbade, rührt dann etwas Calciumcarbonat ein und giesst die Mischung in 1 Liter warmen, absoluten Alkohol. Nach dem Filtriren dampft man im Vacuum zum Syrup ein und impft mit etwas Lävulose. Die Masse wird körnig krystallinisch, man krystallisirt aus 3 bis 4 Thln. absolutem Alkohol um. FISCHER (350) billigt das Verfahren. OST (351) wendet mehr Wasser an, und auch mir scheint die angegebene Wassermenge zu gering.

Industriell wird krystallisirte Lävulose von SCHERING's Actienfabrik (351) aus invertirter Melasse durch Abscheidung mit Kalk (s. DUBRUNFAUT) hergestellt.

Krystallform (352). Nach HÖNIG und JESSER existirt ein krystallisirtes Hydrat, $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Die specifische Drehung der Fructose ist nach HÖNIG und JESSER (348) bei 20° $(\alpha)_D = -113{\cdot}9635 + 0{\cdot}2583\,q$ (q = %Gehalt der Lösung an Wasser, folglich ist $(\alpha)_D$ in 10proc. Lösung $= -90{\cdot}716°$). JUNGFLEISCH und GRIMBERT (354) gaben die Formel $(\alpha)_D = -[101{\cdot}38° - 0{\cdot}56\,t + 0{\cdot}108\,(p - 10)]$ (p = %-Gehalt der Lösung an Zucker), wonach in 10proc. Lösung bei 20° $(\alpha)_D = -90{\cdot}18°$. PARCUS und TOLLENS (355) fanden für 10proc. Lösungen bei 20° $(\alpha)_D = -92$ bis 92·5°. OST (356) fand bei 20° $(\alpha)_D = -(91{\cdot}9 + 0{\cdot}111\,p)$ und für 10proc. Lösungen $(\alpha)_D = -93{\cdot}01°$. WOHL (349) fand für 10proc. Lösungen $(\alpha)_D = -91{\cdot}8°$. KANONNIKOFF (357) fand $-94{\cdot}86°$. O'SULLIVAN (358) berechnete $-93{\cdot}8°$. HERZFELD's (359) Zahlen $[(\alpha)_D = -77{\cdot}81°]$ sind viel geringer. Die Zahl $-90{\cdot}18°$ stimmt mit der Drehung des Invertzuckers, wenn letztere $-19{\cdot}008°$ ist (348). Es ist geringe, bald verschwindende Mehrdrehung vorhanden [PARCUS und TOLLENS (354)]. Die Gegenwart von Säuren vergrössert die Drehung

(GUBBE, HERZFELD, JUNGFLEISCH und GRIMBERT). Die Gegenwart von Zersetzungsprodukten, welche durch die Säuren hervorgebracht sein können, verringert die Drehung [WOHL (349). In alkoholischer Lösung dreht Lävulose weniger. WINTER (358) fand $(\alpha)_D = -46.98°$. Bei höherer Temperatur sinkt die Drehung auf ca. die Hälfte.

Das specifische Gewicht von Lävuloselösungen (359) ist nach verschiedenen Tabellen von HERZFELD (359), CHANCEL und auch HÖNIG und JESSER etwas niedriger, als dasjenige von Glucoselösungen gleicher Concentration z. B.

Procentgehalt	Spec. Gew.
6	1·02150
10	1·03870
15	1·06053
20	1·08253

Mit gewöhnlicher Hefe gährt nach GAYON und DUBOURY (360) die Lävulose etwas langsamer als Glucose, mit einer Art *Saccharomyces exiguus* schneller, mit *Mucor alternans* dagegen sehr viel langsamer, mit dem Soorpilz nach LINOSSIER und ROUX (361) auch langsamer als Glucose.

Mit Natriumamalgam geht Lävulose leicht in Mannit über, mit Zink und Essigsäure nicht [HERZFELD (359)]. Nach FISCHER (362) entstehen aus Lävulose mit Natriumamalgam ca. gleiche Mengen Mannit und Sorbit.

Beim Oxydiren von Lävulose mit Salpetersäure entsteht nach KILIANI (363) nicht gewöhnliche Weinsäure oder Traubensäure, sondern inaktive Weinsäure.

Fructose löst sich nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (364) in ammoniakalischem Aethyl- und Methylalkohol und bildet einen amorphen und einen krystallisirten, stickstoffhaltigen Körper (vielleicht Isoglycosamin) welcher den Stickstoff beim Kochen mit verdünnter Säure kaum abgiebt.

Calciumlävulosat. WINTER (359) erhielt nicht die DUBRUNFAUT'sche Substanz, $(C_6H_{12}O_6)_2$, $3CaO$, sondern die PELIGOT'sche, in schönen Nädelchen, und zwar frisch und nur eben auf Thon abgetrocknet als $C_6H_{12}O_6$, $Ca(OH)_2 + 5H_2O$, während sie über Kali getrocknet und gelb geworden sich als $(C_6H_{12}O_6, CaO)_2 \cdot H_2O$ erwies.

Lävulose und Invertzucker bilden, mit Kalkwasser erhitzt, nach JESSER (365) Niederschläge, in welchen verschiedene Salze enthalten sind. Auch flüchtige Säuren entstehen hierbei. Lävulose zerlegt sich etwas leichter als Dextrose und bildet mit Baryt u. a. etwas Kohlensäure.

Mit Baryt und Strontian war kein Lävulosat herzustellen.

Bleilävulosat, $C_6H_{12}O_6$, $2Pb(OH)_2$ und andere, in Natronlauge löslich, diese Lösung dreht rechts.

Mit Bleiessig und Ammoniak giebt Lävulose Niederschläge.

Mit Chlorblei verbindet sich Lävulose zu $C_6H_{12}O_6 + 2PbCl_2$.

Mit Bleinitrat entsteht $C_6H_{12}O_6 + 3Pb(NO_3)_2$.

Lävulose löst oxalsaures Calcium, Bleihydroxyd, Jod, Eisen (bei Luftzutritt).

Fructosepentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, wird nach ERWIG und KÖNIGS (366) durch vorsichtiges Eingiessen von Lävulose in eine heisse Lösung von Chlorzink in Essigsäureanhydrid hergestellt. Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol, in Wasser beim Erwärmen. Die Lösung in Chloroform dreht schwach rechts.

Mit Phenylhydrazin giebt das Acetat kein Osazon.

KUENY (367) erhielt beim Schütteln von Lävulose mit Benzoylchlorid und Natron Tribenzoat.

Fructosetetrabenzoat, $C_6H_8O_2 \cdot (C_7H_5O_2)_4$. Von SKRAUP (368) mit Benzoylchlorid und Natron erhalten. 2 isomere Verbindungen von resp. 85° und 108° Schmp.

Fructosepentabenzoat, $C_6H_7O(C_7H_5O_2)_5$, erhielt PANORMOW (369) unter Anwendung stärkerer Natronlauge. Schmp. 78 bis 79°.

Lävuloseäthylat, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$, vermuthet WINTER (359) in dem Rückstande vom Eindampfen absolut alkoholischer Lävuloselösungen.

Mit Toluidin verbindet sich Lävulose nach SOROKIN (370).

Mit Glucose scheint, wie früher von BERTHELOT angegeben, Lävulose zusammen zu krystallisiren, so beschreibt WINTER (359) aus Invertzucker erhaltene harte Krusten von $(\alpha)_D = -45°$, welche beim Auflösen keine Multirotation zeigten.

Analytische Bestimmung der Fructose (Lävulose).

a) Qualitativ. Lävulose und Substanzen, welche sie enthalten oder hydrolytisch abspalten, wie Rohrzucker, Raffinose etc., geben nach SELIWANOFF (371) mit Resorcin und Salzsäure eine feuerrothe (nicht kirschrothe) Färbung. Am schönsten ist diese beim Operiren mit gleichen Vol. Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 und Wasser, doch operirt man besser mit 1 Vol. Salzsäure von 1·19 spec. Gew. und 2 bis 3 Vol. Wasser, weil die concentrirtere Salzsäure auch mit Glucose (Dextrose) schwach röthliche Färbung giebt. Man erwärmt ein Körnchen der oben genannten Zuckerarten mit wenig Resorcin und ca. 5 Cbcm. der genannten Salzsäure. Spectralreactionen sind nicht zu bemerken (TOLLENS).

Das mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme ausfallende Osazon ist nach FISCHER das gewöhnliche d-Glycosazon, welches bei 204° schmilzt und links (372) dreht (0·1 Grm. Osason in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst drehen im 1 Decim.-Rohr 0·85° links).

Nach WINTER (373) kann man Lävulose aus einem Gemenge von Glucose, Lävulose und Rohrzucker gewinnen, indem man mit ammoniakalischem Bleiessig in verdünnter Lösung fällt. Rohrzucker bleibt in Lösung, Glucose und Lävulose werden gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Wasser und leitet Kohlensäure ein, hierdurch wird Glucosebleioxyd zerlegt und die Glucose aufgelöst. Man filtrirt und zerlegt das noch ungelöst vorhandene Lävulosebleioxyd mit Schwefelwasserstoff.

b) Quantitative Bestimmung der Lävulose. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Lävulose mit ALLIHN's Lösung haben HÖNIG und JESSER (348) eine Tabelle gegeben. Man kocht 2 Minuten lang.

Lävulose	Kupfer (Auszug)
10 Milligrm.	13·73 Milligrm.
50 „	88·65 „
100 „	178·88 „
150 „	265·32 „
200 „	347·91 „
250 „	426·73 „

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung mit seiner SOLDAINI'schen Lösung (s. bei Glucose) hat OST (351) eine Tabelle gegeben.

Die Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander nach SIEBEN, welche darauf beruht, dass man erst beide mit FEHLING'scher Lösung bestimmt, dann durch Kochen mit Salzsäure die Lävulose zerstört und die zurückgebliebene Dextrose bestimmt, ist nach HERZFELD und DAMMÜLLER (374), sowie WIECHMANN (375) höchstens bei annähernd gleichen Mengen von Dextrose und Lävulose anwendbar, und besonders ist zu bemerken, dass 6fach Normalsalzsäure einerseits die Lävulose bei 3stündigem Kochen nicht ganz zerstört und andererseits auch die Dextrose etwas angreift.

l-Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

l-Lävulose, Antilävulose.

Das Antilogon der gewöhnlichen Lävulose, welch letztere der d-Reihe angehört. Sie ist von E. FISCHER aus i-Lävulose oder α-Acrose durch Zusatz von Bierhefe gewonnen worden, indem die Hefe die in der i-Lävulose enthaltene d-Lävulose zerstört. Sie entsteht ferner jedenfalls aus l-Mannose auf dem Wege durch das Osazon und Oson, denn es ist auf dem Wege das betreffende l-Glycosazon und l-Glycoson gewonnen worden. Dreht rechts. Ist der Gährung mit Hefe nicht oder kaum fähig.

l-Osazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$, (l-Glycosazon). Aus l-Fructose aus l-Mannose und aus l-Glucose zu erhalten. Gelbe Nadeln. Schmp. 205°. Dreht in Eisessig gelöst rechts (377). (0·1 Grm. Osazon in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst drehen in 1 Decim.-Rohr 0·85° rechts).

i-Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

i-Lävulose. α-Acrose. Diese aus d- und l-Fructose bestehende Zuckerart entsteht durch Mischung der Bestandtheile und aus i-Glycosazon irgend welcher Herkunft (378) beim Zersetzen mit Salzsäure und Behandeln des hierbei entstandenen Osons mit Zink und Essigsäure; so entsteht es auch aus dem bei 216 bis 217° schmelzenden α-Acrosazon, welches aus dem unter dem Namen Methylenitan oder rohe Formose bekannten synthetisch erhaltenen Zuckergemenge neben anderen Osazonen mit Phenylhydrazin gefällt wird (378).

FISCHER glaubt, dass die i-Fructose selbst schon in dem genannten Zuckergemenge vorhanden und die α-Acrose sei (377, pag. 389).

Durch Gährung mit Bierhefe wird i-Fructose zerlegt; indem d-Fructose verschwindet, bleibt l-Fructose.

Osazon der i-Lävulose [FISCHER u. TAFEL (379)], $C_6H_{10}O_4 \cdot (NH_2HC_6H_5)_2$, α-Acrosazon, i-Glycosazon. Es entsteht aus i-Lävulose, i-Glucose und i-Mannose, ferner aus Methylenitan oder roher Formose, sowie aus oxydirtem Glycerin und aus Acroleïnbromid (380), welche mit Baryt behandelt waren. Schmp. gegen 217°, also höher als derjenige des d- oder l-Glucosazons (racemische Verbindung?). Es liefert mit concentrirter Salzsäure i-Glycoson (α-Acroson als Syrup, welcher mit Phenylhydrazinacetat das Osazon wieder liefert und mit o-Toluylendiamin Nadeln, welche gegen 185° schmelzen, giebt (s. Glucoson).

Das α-Acroson giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° Furfurol und Humin; bei 18stündigem Erhitzen im Wasserbade mit 18proc. Salzsäure liefert es Lävulinsäure, mit Zinkstaub und Essigsäure α-Acrose oder i-Fructose, welche (wenigstens theilweise) gährungsfähig ist und mit Natriumamalgam α-Acrit oder i-Mannit vom Schmp. 168° liefert (377) (s. w. u.).

Anhang zu i-Fructose.

Formose. Mehrfach haben Controversen über den aus Formaldehyd mit Kalk oder anderen Basen zu erhaltenden reducirenden Stoff stattgefunden (381). BUTLEROW hatte ihn bekanntlich Methylenitan genannt, und ich hatte diesen Namen als Collectivnamen für das Gemenge beibehalten, O. LOEW dagegen behauptete, dass der Syrup ein reiner, gährungsfähiger Zucker sei und hatte ihn Formose genannt. E. FISCHER hat bewiesen, dass die rohe Formose verschiedene Glucosen, $C_6H_{12}O_6$, enthält, indem neben anderen Stoffen mit Phenylhydrazin das bei 217° schmelzende α-Acrosazon oder i-Glucosazon und das bei 148 bis 150° schmelzende β-Acrosazon, welches vielleicht dem Sorbosazon nahe steht (382), daraus zu fällen sind.

Den im bei 148 bis 150° schmelzenden β-Acrosazon enthaltenen Zucker bezeichnet FISCHER einstweilen als Formose.

LOEW (383) hat die Herstellung der Rohformose oder des Methylenitans verbessert. Kali und Natron wirken auf Formaldehyd hauptsächlich in der Weise, dass sie Ameisensäure bilden, Magnesia wirkt für sich nicht, wohl aber bei Gegenwart von Blei, welches sich zu Bleihydroxyd oxydirt.

So entstehen dieselben Produkte wie mit Kalk, aber in grösserer Menge.

Am besten erwärmt man 4 Liter Wasser, 40 Grm. Formaldehyd, 0·5 Grm. Magnesia, 2 bis 3 Grm. Magnesiumsulfat, 350 bis 400 Grm. Blei im Wasserbade so lange auf 60°, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Man dampft bei 50° ein, scheidet aus dem Syrup mit Alkohol und wenig Aether die Salze, und mit Aether und Ligroïn den Zucker ab. Schwach gelber, süsser Syrup, welcher mit Bierhefe zum Theil gährt und Alkohol liefert. LOEW nennt dies Zuckergemenge Methose, FISCHER dagegen identificirt den Syrup mit den früheren Produkten, hebt hervor, dass BUTLEROW zuerst in dem Methylenitan einen zuckerähnlichen Körper erhalten hat, dass LOEW diese Herstellung verbessert hat, dass aber der Syrup [wie ich es stets behauptet habe (381)], keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge ist (378).

Die »Methose« ist ähnlich der Lävulose leicht zersetzlich, indem sie mit Salzsäure Humin und Ameisensäure liefert. Die Molekulargrösse der in diesen Syrupen enthaltenen Substanzen hat v. KLOBUKOW (384) kryoskopisch annähernd auf $C_6H_{12}O_6$ passend gefunden.

α-Acrosazon haben FISCHER und TAFEL (380) aus Acroleïnbromid und aus mit Brom und Soda oxydirtem Glycerin hergestellt.

(10 Thle. Glycerin, 35 Thle. Soda kryst.
60 „ Wasser, 15 „ Brom.)

Die Flüssigkeit reducirt nach dem Neutralisiren des Alkalis, dem Entfernen des Broms mit schwefliger Säure und dem Zusetzen von 1 % der Flüssigkeit an Natron allmählich nicht mehr in der Kälte, wohl aber in der Wärme FEHLING'sche Lösung.

Essigsaures Phenylhydrazin fällt aus den Formosesyrupen bei langem Erhitzen auf dem Wasserbade ein Gemenge von Osazonen, aus welchem man durch Benzol die leichter löslichen Antheile entfernt. Es bleiben jetzt zwei Osazone zurück, von welchen eins sich beim Kochen mit Essigäther löst.

Das in Essigäther unlösliche Osazon bildet schöne, gelbe Nadeln, schmilzt nach weiterer Reinigung bei 217° und ist α-Acrosazon oder i-Glycosazon (s. d.).

Das in kochendem Essigäther lösliche Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, bildet sehr feine, zu Kugeln vereinigte Nadeln und schmilzt bei 158 bis 159°. Es ist in

300 Thln. siedenden Wassers löslich, es ist wahrscheinlich das β-Acrosazon aus Acroleïnbromid, es erinnert an das Sorbosazon [vielleicht auch an Pentosazon, TOLLENS (380)].

Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$.

Gemenge gleicher Moleküle d-Glucose (Dextrose) und d-Fructose (Lävulose). Er entsteht bekanntlich aus Rohrzucker durch Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren.

Die bei der Rohrzucker-Inversion stattfindenden Gesetze hat HAMMERSCHMIDT (385) studirt, indem er stets das halbe Normalgewicht Rohrzucker mit allmählich steigenden Mengen Salzsäure in Wasser zu 100 Cbcm. löste und die bei verschiedenen Temperaturen nach bestimmten Zeiten eintretenden Polarisationen beobachtete. Es ergiebt sich aus den Formeln und Tabellen, dass bei höherer Temperatur selbst sehr geringe Mengen Chlor- oder Bromwasserstoff den Zucker invertiren [s. a. (386) und bei Rohrzucker].

Die Darstellung des Invertzuckers, d. h. des Gemenges von Dextrose (d-Glucose) und Lävulose (d-Fructose), welches aus Rohrzucker bei der Hydrolyse entsteht, geschieht am besten mit Salzsäure, oder auch anderen Säuren, von welcher minimale Mengen genügend sind. Man erhitzt nach WOHL und KOLLREPP 1000 Kgrm. Rohrzucker mit 240 Litern Wasser auf 95° C., setzt 0·222 Liter 38 proc. Salzsäure, welche vorher zu 10 Liter verdünnt worden waren, zu und hält ½ Stunde auf 80—90° C. Bei aschereicherem Zucker nimmt man etwas mehr n-Salzsäure oder auch andere n-Säuren. Die kleine Menge im Produkt vorhandener Säure sättigt man mit kohlensaurem Natron oder Zuckerkalk. Etwa vorhandene flüchtige organische Säuren kann man mit Dampf austreiben.

Die Inversion des Rohrzuckers mittelst Kohlensäure, welche von FOLLENIUS angewandt wurde, ist nach HERZFELD (387), TUMMELEY und VIER sehr langsam und unvollständig; schon ½ bis 1 proc. schweflige Säure wirkt dagegen kräftig und vollständig bei ¼ stündigem Erhitzen auf 100°.

Durch neuere Untersuchungen von HÖNIG uud JESSER (348) und von OST (356) ist völlig bewiesen, dass Invertzucker genau gleiche Mengen Glucose und Fructose enthält, denn Gemenge gleicher Theile der beiden genannten Glycosen besitzen gelöst dieselbe specifische Drehung, wie gleich concentrirte Invertzuckerlösungen. $(\alpha)_D$ ist nach OST bei 20° C. = — 19·82° + 0·04 p.

Wenn Hefe in Invertzucker gebracht wird, gährt bekanntlich die Glucose des Invertzuckers stärker als die Lävulose, und folglich nimmt zeitweilig die Linksdrehung der Zuckermengen zu. Nach GAYON und DUBOURG (388) ist dies mit verschiedenen Gährungserregern sehr entschieden der Fall, und, während eine ursprüngliche Linksdrehung von 100° mit einigen Hefearten auf 103 bis 125° stieg, war mit *Mucor alternans* die Linksdrehung zeitweise auf 165° gestiegen.

Das spec. Gew. von Invertzuckerlösungen bestimmte HERZFELD (389). Folgendes ist ein Auszug aus der betr. Tabelle:

Procent Invertzucker	Spec. Gew.	Procent Invertzucker	Spec. Gew.
10 . . .	1·03901	20 . . .	1·08218
12 . . .	1·04737	22 . . .	1·09114
14 . . .	1·05588	24 . . .	1·10019
16 . . .	1·06453	26 . . .	1·10930
18 . . .	1·07330		

Invertzuckerlösungen schmecken nach HERZFELD nicht süsser, wohl aber angenehmer als gleich concentrirte Rohrzuckerlösungen.

Invertzucker wird wegen des nur langsamen Auskrystallisirens zur Herstellung von Fruchtconserven angewandt und soll als Kunsthonig verwerthet werden (390).

Der sogen. türkische Honig ist nach FAJANS (391) ein durch Seifenwurzeldecoct schaumig gemachtes Kunstprodukt aus Rohrzucker.

Zur Bestimmung von Invertzucker nach der gewichtsanalytischen Methode existiren verschiedene Tabellen, von welchen einige in WEIN's Tabellenbuch (314) niedergelegt sind. ALLIHN wendet seine besondere Lösung mit Kaliumhydroxyd an (pag. 685) und kocht ½ Sunde. LEHMANN wendet eine andere Lösung an und kocht ¼ Stunde. HERZFELD und PREUSS (392) benutzen die SOXHLET'sche Lösung und kochen 3 Minuten, die Resultate sind in der betreffenden Tabelle auf Rohrzucker berechnet.

Es möge hier ein Auszug der PREUSS'schen Tabelle folgen:

Kupfer Milligrm.	Invertzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Invertzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Invertzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Invertzucker Milligrm.
30	8·3	150	66·9	225	117·7	330	177·9
45	16·6	135	75·4	240	126·3	345	186·5
60	25·0	165	83·8	255	134·9	360	195·2
75	33·3	180	92·3	270	143·5	375	203·8
90	41·7	195	100·8	285	152·1	390	212·5
105	50·1	210	109·2	300	160·6	400	218·2
120	58·5			315	169·3		

Wenn neben Invertzucker oder reducirendem Zucker grössere Mengen Rohrzucker vorkommen, müssen andre Tabellen angewandt werden, weil unter diesen Umständen aus FEHLING'scher Lösung mehr Kupferoxydul ausfällt, als bei Abwesenheit von Rohrzucker. (Siehe hierüber die Zucker-Zeitschriften, besonders MEISSL's Tabellen).

Ferner scheint es, als ob in unreinen Zuckerprodukten, in Melasse etc. ausser Invertzucker zuweilen Stoffe vorkommen, welche keine Glycosen sind, aber reduciren. Siehe in der grossen Literatur über diesen Gegenstand z. B. die Abbandlungen von DEGENER und SCHWEIZER (393), BODENBENDER und SCHELLER (394) und besonders HERZFELD (395).

Sorbose, $C_6H_{12}O_6$ (Handwörterb. VI, pag. 69).

Sorbinose, Sorbin.

Sorbose ist nach KILIANI und SCHEIBLER eine Ketose.

Den früher angegebenen Umstand, dass Sorbose zuweilen aus Vogelbeersaft gewonnen ist, zuweilen dagegen nicht, erklärt FREUND (456) dadurch, dass der Saft Sorbit oder eine gallertartige dem Sorbit nahestehende Substanz, welche ein krystallisirtes Acetat von 100° Schmp. und ein Di-Benzacetal von 190 bis 191° Schmp. liefert, enthält, aus welchem erst durch Oxydation die Sorbose entsteht.

Um Sorbose herzustellen, soll man den Saft auf das spec. Gew. 1·09 bis 1·06 verdünnen und so lange (ca. 1 Jahr) offen stehen lassen, bis er beim Abdampfen Sorbose giebt, wahrscheinlich sind es die Pilzvegetationen, welche die Oxydation veranlassen. Man dampft schliesslich den filtrirten Saft ab, worauf Sorbose krystallisirt.

Beim Behandeln von Sorbit mit Brom entsteht nach VINCENT und DELACHANAL (457) keine Sorbose, vielmehr Glucose.

Sorbose wird nach KILIANI und SCHEIBLER (458) von Brom kaum angegriffen. Sie addirt zwar Blausäure, liefert aber keine fassbaren Produkte (458).

Beim vorsichtigen Oxydiren mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·39 spec. Gew. entsteht optisch aktive Trihydroxyglutarsäure (459), welche sich schwierig abscheiden lässt, identisch mit der Säure aus Arabinose ist und bei 127° schmilzt. Ob sie mit DESSAIGNES' Aposorbinsäure, Schmp. 110°, identisch ist, bleibt fraglich (458). Wegen Nichtbildung einer Säure mit C_6 ist Sorbose als Ketose anzusehen.

Natriumamalgam liefert mit Sorbose nach VINCENT und DELACHANAL (457) Sorbit. Zur Isolirung des letzteren benutzt man das Benzacetal. S. a. (458).

Die frühere Angabe (Handwöiterb. VI., pag. 70), dass Sorbose mit Jodwasserstoff Mannit liefere, ist zu streichen.

Phenylsorbosazon [FISCHER (460)], $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, fällt bei 2stündigem Erhitzen der Bestandtheile als Oel, welches beim Abkühlen krystallisirt und in heissem Alkohol und in Aceton ziemlich löslich ist. Gelbe Nädelchen. Schmp. 164°.

Anhang zu den Hexosen.

Glycosen mit 6 Atomen Kohlenstoff und weniger als 6 Atomen Sauerstoff.

Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (Handwörterb. VI, pag. 157).

Isodulcit.

Rhamnose entsteht hydrolytisch ausser aus den früher genannten Materialien auch aus Rutin, und zwar in erheblicher Menge, SCHUNCK (461) glaubt, dass 1 Mol. Rutin, $C_{42}H_{50}O_{25}$, 3 Mol. Rhamnose liefert; ferner scheint sie aus Frangulin (462) neben Emodin oder Frangulinsäure zu entstehen, sowie vielleicht aus Fisetin, dem Farbstoff des Fisetholzes (463), aus Datiscin [SCHUNCK und MARCHLEWSKI (464)].

Rhamnose gehört nach allen ihren Eigenschaften zu den Glycosen und nicht zu den Manniten. Sie ist eine Methylpentose (nach FISCHER und TAFEL (465) und MAQUENNE (466) Methylarabinose), weil sie (nach HERZIG) beim Oxydiren Essigsäure liefert, und weil sie beim Destilliren mit Schwefelsäure Methylfurfurol giebt.

Rhamnose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_5$. Das früher nur amorph bekannte Anhydrid kann man nach E. FISCHER (166a) aus Aceton krystallisirt erhalten. Nadeln. Schmp. 122 bis 126°.

Rhamnose dreht unmittelbar nach der Lösung links, $(\alpha)_D = -4·5$ bis 5°, [JACOBI und FISCHER (467), SCHNELLE und TOLLENS (468)], bald schlägt dies nach rechts um, und nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden ist $(\alpha)_D = +8·56°$ (468). Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die constante Drehung ab, $(\alpha)_D = +9·18° - 0·035$ t. Diese Zahlen gelten für Rhamnosehydrat.

In Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol gelöst, dreht Rhamnose links; $(\alpha)_D$ = bis $-10·7°$, vielleicht weil sich Alkoholate bilden. In Isopropylalkohol dreht sie nach SULE (469) rechts.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus Rhamnose krystallisirter Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$, [FISCHER und TAFEL (470), FISCHER und PILOTY (471)], nach RAYMANN (472) entsteht daneben ein unter 100° siedender Alkohol und eine pfeffermünzartig riechende, bei 200° siedende Verbindung.

Mit Salpetersäure verschiedener Concentration entsteht aus Rhamnose nach WILL und PETERS (473) nicht die Isodulcitsäure, sondern Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

Mit Brom und Wasser entsteht nach WILL und PETERS (474) und nach RAYMANN (472) Rhamnonsäure (oder Isodulcitonsäure), $C_6H_{12}O_6$ (RAYMANN sah sie zuerst als ein Saccharin an).

Rhamnose addirt nach FISCHER und TAFEL (475), sowie WILL und PETERS (474) Cyanwasserstoff, und aus diesem Produkt entsteht mit Baryt die Rhamnose- oder Isodulcitcarbonsäure, $C_7H_{14}O_7$ (Rhamnohexonsäure).

Mit gleichen Theilen Phenylhydrazin und Wasser liefert Rhamnose nach FISCHER und TAFEL (476) in der Kälte das Rhamnose-Hydrazon, $C_6H_{12}N_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Blättchen. Schmp. 159°. Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = + 54{\cdot}2°$ (467). In der Hitze entsteht mit Phenylhydrazinacetat das Osazon, $C_6H_{10}O_3 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, welches bei 180° schmilzt (477); aus diesem gewinnt man nach E. FISCHER mit Salzsäure das Rhamnoson (478).

Rhamnose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Die Lösungen der Bestandtheile in absolutem Alkohol werden nach STAHEL (479) 2 Stunden auf 100° erhitzt. Aether fällt das Hydrazon. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmp. 134°.

Rhamnodiazin, $C_{18}H_{32}N_2O_8$, entsteht nach RAYMANN und CHODOUNSKY (480) aus Rhamnose mit Ammoniak und Acetessigester. Weiche Nadeln. Schmp. 186°. Alkoholische Salzsäure trennt nach RAYMANN und POHL (481) $C_4H_{10}O$ ab, und es bleiben Prismen, $C_{14}H_{22}N_2O_7$. Naphtylamin u. a. bilden analoge Stoffe.

Mit Hydroxylamin liefert Rhamnose nach JACOBI (482) beim Verdunsten Rhamnose-Oxim, $C_6H_{12}O_4 = NOH$. Farblose Tafeln. Schmp. 127°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 13{\cdot}7°$. Anfänglich Wenigerdrehung.

Rhamnose-Amylalkoholat, $C_6H_{12}O_5 \cdot C_5H_{12}O$. Erhitzt man eine Lösung von Rhamnose in Amylalkohol, so geht nach RAYMANN (472) Wasser fort, und der Rückstand löst sich in Aether. Er ist unkrystallinisch und das obige Amylalkoholat.

Aethyl-Rhamnosid, $C_6H_9O_5 \cdot C_2H_5$. Von E. FISCHER (483) erhaltenes, künstliches Glucosid (s. pag. 675). Rhamnose im gleichen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, wird nach dem Abkühlen mit der 6fachen Menge alkoholischer Salzsäure gemischt. Nach 12 Stunden vermischt man mit Wasser, sättigt mit Natron, dampft ab, und gewinnt das Aethyl-Rhamnosid mittelst absoluten Alkohols und Aethers. Man kann es im Vacuum destilliren. Zäher, auch in Aether löslicher Syrup, welcher auf FEHLING'sche Lösung und auf Phenylhydrazin erst nach dem Invertiren wirkt. Schmeckt bitter.

Methyl-Rhamnosid ist der Aethylverbindung analog.

Rhamnose-Aethylmercaptal (484). Analog dem Glucose-Aethylmercaptal. Nadeln von 135 bis 137° Schmp.

Rhamnose-Aceton, Aceton-Rhamnosid, $C_9H_{16}O_5$, entsteht nach E. FISCHER (166a) aus Rhamnose-Anhydrid und salzsäurehaltigem Aceton.

Prismen. Schmp. 89 bis 90°. Im Vacuum destillirbar. Selbst in Aether leicht löslich; in Petroleumäther schwer löslich. Schmeckt bitter. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 17{\cdot}75°$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber nach dem Erhitzen mit verdünnter Säure, weil Hydrolyse leicht stattfindet.

Als Specialreaction auf Rhamnose hat MAQUENNE (485) die Bildung von Methyl-Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure angegeben. Man muss nur bedenken, dass Methyl-Furfurol nach GÜNTHER und TOLLENS (486) auf gleiche Weise auch aus Fucose entsteht.

Fucose, $C_6H_{12}O_5$.

Ein von BIELER und TOLLENS (487) amorph und von GÜNTHER und TOLLENS (486) krystallisirt erhaltener, der Rhamnose isomerer Zucker aus Seetang (Fucusarten). Sie ist die Substanz, aus welcher das im sogen. Fucusol enthaltene Methylfurfurol entsteht. Mit Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigter Seetang wird mit 3proc. Schwefelsäure 12 Stunden bei 100° erhitzt. Aus der mit Baryt gesättigten eingedampften Flüssigkeit erhält man nach Abscheidung von Gummi etc. mit Alkohol einen Syrup, und aus diesem mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, aus welchem mit concentrirter Salzsäure der reinere Zucker abgeschieden wird, welcher langsam krystallisirt. Hübsche, mikroskopische Nadeln, in Wasser und Alkohol äusserst löslich. Schmp. 130 bis 140°. Dreht stark links, $(\alpha)_D = -77°$, starke Mehrdrehung vorhanden. Reducirt FEHLING'sche Lösung etwas schwächer als Glucose, wird mit Natron gelb, mit α-Naphtol, sowie Thymol und Schwefelsäure roth, giebt aber nicht die Pentosenröthung mit Phloroglucin und Salzsäure. Fucose giebt beim Destilliren mit Salzsäure Methylfurfurol.

Hydrazon, $C_6H_{12}O_4 \cdot N_2HC_6H_5$, entsteht aus den Bestandtheilen bei Gegenwart von sehr wenig Wasser. Schmp. 170 bis 173°.

Osazon. Aus verdünnten Lösungen beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat erhalten. Citronengelb. Schmp. gegen 160°.

Chinovose, $C_6H_{12}O_5$.

Ein der Rhamnose und Fucose isomerer Zucker, welcher als Aethylglycosid, $C_8H_{16}O_5$, bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure neben Chinovasäure erhalten wird.

Das Chinovose-Aethylglycosid ist früher als Chinovit von der Formel $C_6H_{12}O_4$, welche einigermaassen ähnliche Procentzahlen wie $C_8H_{16}O_5$ verlangt, beschrieben worden (Handwörterb. VI, pag. 160).

Chinovose, $C_6H_{12}O_5$, erhält man nach E. FISCHER und LIEBERMANN (488) aus Chinovit durch 1½ stündiges Erhitzen im Wasserbade mit 5proc. Schwefelsäure. Zugleich entsteht Alkohol.

Syrup, schmeckt süss und zugleich etwas bitter, löst sich in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Zeigt die gewöhnlichen Glycosereactionen. Liefert mit Brom eine Säure.

Beim Destilliren von Chinovose mit Salzsäure entsteht Methylfurfurol.

Chinovosazon, $C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$, entsteht mit Phenylhydrazin und Essigsäure. Feine, gelbe Nadeln, kaum in Wasser, sehr schwer in Aether, Chloroform, Benzol, leichter in heissem, absolutem Alkohol löslich. Heisser Eisessig löst es am leichtesten.

Aethylchinovosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$, ist der früher bekannte Chinovit (s. Handwörterb. VI, pag. 160). Er löst sich in Aether leicht und reducirt FEHLING'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nur schwach.

Aethylchinovosidtriacetat, $C_6H_8O_2 \cdot C_2H_5(C_2H_3O_2)_3$, ist das früher als Chinovittriacetat beschriebene krystallisirte Präparat. (Der Umstand, dass nur drei Essigsäuregruppen sich damit verbinden und folglich nur drei Hydroxyle darin enthalten sind, spricht für die Aethylenoxydlagerung dieses Glycosides. TOLLENS).

Anhang zu den Hexosen.

Alkohol mit 6 At. Sauerstoff und 7 At. Kohlenstoff.

Rhamnohexose*), $C_7H_{14}O_6$.

Eine CH_2O mehr als Rhamnose haltende Glycose, welche FISCHER und PILOTY (489) aus der Rhamnose synthetisch gewonnen haben.

Das Lacton der Rhamnosecarbonsäure oder Rhamnohexonsäure, $C_7H_{12}O_6$, wird durch Natriumamalgam in der Kälte und in angesäuerter Lösung unter gutem Schütteln reducirt. Man sättigt mit Natron, dampft ab, beseitigt das Natriumsulfat durch Alkohol und erhält aus der eingedunsteten Flüssigkeit den synthetischen Zucker. Farblose, kleine, wasserfreie Säulen oder Tafeln. Schmp. 180 bis 181°. In Wasser leicht, etwas in Methylalkohol, schwerer in absolutem Alkohol löslich. Schmeckt süss, reducirt FEHLING'sche Lösung, gährt nicht. Dreht links, $(\alpha)_D = -61.4°$, anfänglich ist Mehrdrehung vorhanden.

Das Hydrazon ist leicht, das Osazon schwer löslich.

Natriumamalgam reducirt die Rhamnohexose in alkalischer Lösung zu Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$.

Rhamnohexosazon, $C_7H_{12}O_4(HN_2 \cdot C_6H_5)_2$. Fällt mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade in 15 Minuten aus. Feine, gelbe, verfilzte Nadeln, in kochendem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich. Schmp. gegen 200°.

6. Heptosen, $C_7H_{14}O_7$.

Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$.

α-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Von E. FISCHER (490) aus α-Glucoheptonsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten. Krystallisirt bald aus dem Syrup. Schöne, rhombische Krystalle. In 10·5 Thln. Wasser von 14° löslich, in heissem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -19.7°$. Mehrdrehung ist vorhanden. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie viel Humin und sehr wenig Furfurol.

Mit Brom und Wasser entsteht α-Heptonsäure.

Mit Natriumamalgam entsteht α-Glucoheptit. Gährt mit Hefe nicht (491). Liefert mit Blausäure die Nitrile der α- und β-Glucooctonsäure.

Phenylhydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Entsteht aus 1 Thl. Heptose, 1½ Thle. Wasser, 1 Thl. Phenylhydrazin. Krystalle. In Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich. Schmp. gegen 170°.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin. Feine, gelbe Nadeln, in 6C Thln. absoluten Alkohols löslich. Schmp. gegen 195°. Giebt mit concentrirter Salzsäure das Heptoglucoson.

α-Glucoheptosehexacetat, $C_7H_8O \cdot (C_2H_3O_2)_6$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink beim Kochen (s. Glucosepentacetat). Krystalle. Schmp. 156°. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

---

*) Es ist dies der von E. FISCHER gewählte Name. Bei allen diesen, mittelst der Blausäureadditionsmethode aus der Rhamnose hergestellten Derivaten ist wohl zu bedenken, dass sie 1 At. Kohlenstoff mehr enthalten als die Zahl, welche in dem Namen sich befindet, ausdrückt.

So sind Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$,
Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$,
Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$,
Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$,
Rhamnooctonsäure, $C_9H_{18}O_9$ u. s. w.

Di-α-Glucoheptosedecacetat, $C_{14}H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_{10}$. Entsteht aus α-Glucoheptose mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron. Krystalle. Nach häufigem Umkrystallisiren ist der Schmp. 131 bis 132°. Es könnte diese Verbindung auch ein isomeres Hexacetat der Heptoglucose sein, welches dem zweiten Glucosepentacetat entspricht (s. d.) (TOLLENS).

Mit Mercaptan entsteht nach E. FISCHER (492) α-Glucoheptoseäthylmercaptal. Krystalle von 152 bis 154° Schmp.

Methyl-Glucoheptosid, $C_7H_{13}O_7 \cdot CH_3$. Entsteht nach E. FISCHER (166a) aus Glucoheptose mit Methylalkohol, welcher wenig Salzsäure enthält, beim langen Erhitzen auf 100° (s. Methylglucosid). Wahrscheinlich entsteht zugleich ein isomeres Glucosid.

Prismen. Schmp. 167 bis 169°. In Wasser ist es sehr leicht löslich, es löst sich in 20 Thln. heissen absoluten Alkohols, in heissem Aceton recht schwer, in Aether fast nicht. Schmeckt süss.

Hefeinfusum und Emulsin zerlegen es nicht.

β-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Entsteht aus β-Glucoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup.

Phenylhydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$. Entsteht aus 2 Thln. des Syrups mit 1½ Thln. Phenylhydrazin. Feine, farblose Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Osazon, $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gleicht, wie zu erwarten, dem α-Heptoglucosazon vollständig.

Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Existirt als d-, l-, i-Mannoheptose.

d-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Von FISCHER und PASSMORE (493) aus d-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten; zur völligen Reinigung wurde sie in das Hydrazon verwandelt und dies mit Salzsäure wieder zersetzt. Sehr feine, kugelig vereinigte Nadeln. Schmp. 134 bis 135°. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol scheint sie mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +68{\cdot}6°$, Mehrdrehung ist vorhanden. Gährt nicht mit Hefe. Bleiessig fällt sie aus wässriger Lösung.

Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$. Feine, farblose Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Schmp. 197 bis 200°. In concentrirter Salzsäure gelöst, dreht es, sofort untersucht, nicht, bald aber nach rechts.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht bei längerem Erhitzen des Hydrazons mit Phenylhydrazinacetat und Wasser. Gelbe, in Wasser und selbst in heissem Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmp. gegen 200°. Dreht, in Eisessig gelöst, rechts.

l-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Entsteht nach E. FISCHER und SMITH (494) aus l-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung und wird auf übliche Weise gewonnen. Syrup oder festes, weisses, zerfliessliches Pulver. Scheint mit Hefe nicht zu gähren.

Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$, fällt bald aus l-Mannoheptoselösung mit essigsaurem Phenylhydrazin aus. Aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Farblose Nadeln. Schmp. gegen 196°.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, wird auf gewöhnliche Weise beim Erhitzen im Wasserbade erhalten. Gelbe Nadeln. Schmp. 203°. Auch in heissem Alkohol schwer löslich.

i-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (494). Entsteht aus i-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup, optisch inaktiv, gährt nicht mit Hefe.

Hydrazon, $(C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5)$, analog den Isomeren. Schmp. 175 bis 176°.
Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6N_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmp. 210°.

Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Entsteht nach FISCHER und BEHRINGER (495) mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus Galaheptonsäure.

Das Phenylhydrazon ist schwer löslich. Schmp. 199°.

Osazon. Schmp. gegen 220°.

Galaheptose addirt Blausäure.

Nach E. FISCHER (495 a) existirt auch eine zweite Galaheptose.

Digitalose, $C_7H_{14}O_7$.

KILIANI (496) erhielt aus reinem *Digitalin verum* (nicht aus dem sogen. *Digitalin crystallisatum*, welches nach K. zum grössten Theil aus dem krystallisirenden Digitonin besteht), durch Erhitzen mit 8 Thln. 50proc. Alkohols und 2 Thln. concentrirter Salzsäure neben Digitaligenin, $C_{16}H_{22}O_2$, einen Syrup, aus welchem mit Phenylhydrazin ein gemengtes Glucosazon, mit Brom Glyconsäure und zugleich das krystallisirte, bei 138° schmelzende Lacton, $C_7H_{12}O_5$, der Digitalonsäure, $C_7H_{14}O_6$, isolirt wurden.

Digitalonsaures Silber, $C_7H_{13}O_6 \cdot Ag$, bildet Nädelchen. Die Bildung dieser Säure zeugt für die Entstehung einer Heptose d. h. der Digitalose.

Anhang zu den Heptosen.

Alkohole mit 7 At. Sauerstoff und 8 At. Kohlenstoff.

Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$ (s. über den Namen pag. 707, Anm.).

Eine $2CH_2O$ mehr als die Rhamnose enthaltende Glycose, welche von FISCHER und PILOTY (497) synthetisch aus der Rhamnose gewonnen ist. Sie wird aus der Rhamnoheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhalten (s. Rhamnohexose).

Da sie bis jetzt nicht krystallisirt erhalten wurde, ist sie als Hydrazon abgeschieden und aus diesem (wie die Mannose aus dem Mannosehydrazon) regenerirt worden. Syrup. Dreht rechts; $(\alpha)_D$ = annähernd + 8·4°.

Rhamnoheptosehydrazon, $C_8H_{16}O_6 \cdot HN_2C_6H_5$. Fällt in der Kälte aus der wässrigen Lösung des Zuckers mit Phenylhydrazinacetat aus. Farblose, feine Nadeln. Schmp. gegen 200°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Rhamnoheptosazon, $C_8H_{14}O_5(NH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Fällt beim Erhitzen der Lösung des Zuckers mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade in 10 Minuten aus. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. gegen 200°. In Wasser und in kaltem wie heissem Alkohol sehr schwer löslich.

7. Octosen, $C_8H_{16}O_8$.

a) Glucooctosen, $C_8H_{16}O_8$.

α-Glucooctose.

Entsteht aus Glucooctonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung (498).

Hydrat, $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$. Nädelchen, lösen sich langsam in kaltem Wasser, schwer in absolutem Aethylalkohol, leichter in Methylalkohol, schmecken süss und zeigen alle Zuckerreactionen. Dreht links, $(\alpha)_D$ = — 50·5° (auf Anhydrid berechnet), starke Mehrdrehung vorhanden. Gährt mit Hefe nicht.

Liefert mit Blausäure die Nitrile der α- und β-Gluconononsäuren und mit Natriumamalgam den α-Glucooctit.

Phenylhydrazon, $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$. Krystallisirt leicht und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Derbe Nadeln. Schmp. gegen 190°.

Osazon, $C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln, in Wasser fast unlöslich, aus Alkohol umzukrystallisiren. Schmp. 210 bis 212°.

β-Glucooctose.

Noch nicht rein hergestellt (s. β-Glucooctonsäure).

Mannooctose, $C_8H_{16}O_8$.

d-Mannooctose, $C_8H_{16}O_8$ (493).

Entsteht aus Mannoctonsäurelacton durch Natriumamalgam in saurer Lösung. Farbloser, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslicher Syrup. Schmeckt süss. Gährt nicht. Dreht schwach rechts; $(\alpha)_D$ annähernd $= +3°$.

Hydrazon, $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$, feine farblose, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln. Schmp. 212°.

Osazon, $C_8H_{14}O_6(N_2HC_6H_5)_2$, feine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in heissem Wasser und kochendem Alkohol.

Galaoctose

entsteht nach E. FISCHER (495a) aus Galaheptose mit Cyanwasserstoff u. s. w.

Anhang zu den Octosen.

Alkohole mit 8 At. Sauerstoff und 9 At. Kohlenstoff.

Rhamnooctose, $C_9H_{18}O_8$.

Diese synthetische Zuckerart entsteht nach FISCHER und PILOTY (497) wahrscheinlich aus der Rhamnooctonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung, denn es bildet sich hierbei ein FEHLING'sche Lösung reducirender Zucker, welcher ein bei gegen 216° schmelzendes Osazon liefert.

8. Nonosen, $C_9H_{18}O_9$.

Glucononose, $C_9H_{18}O_9$.

Erhalten von E. FISCHER (500) durch Reduction der syrupförmigen Gluconononsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup, dreht schwach rechts. Gährt nicht mit Hefe. Giebt mit Natriumamalgam Gluconononit.

Phenylhydrazon, $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2HC_6H_5$, entsteht aus den Bestandtheilen in der Kälte. Löst sich in 25 bis 30 Thln. heissen Wassers und sehr schwer in kaltem Wasser und Alkohol. Schmp. 195 bis 200°.

Osazon, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$. Scheidet sich sehr langsam aus. Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich. Schmp. 220 bis 223°.

Mannononose, $C_9H_{18}O_9$ (501).

Erhalten aus Mannonononsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Krystallisirt in kleinen, kugelförmigen Aggregaten. Löslich in heissem 96 proc. Alkohol. Schmp. gegen 130°. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ gleich nach der Lösung $= +50°$. Die Mannononose gährt mit Hefe ebenso leicht wie die gewöhnliche Glucose und ist letzterer überhaupt sehr ähnlich.

Hydrazon, $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2HC_6H_5$. Feine, weisse Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Schmp. gegen 223°.

Osazon, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$. Schöne, gelbe Nadeln. Schmp. gegen 217°.

Di-Saccharide oder Saccharosen, Biosen der Hexosen.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Handwörterb. VI, pag. 72).

Saccharose. Sucrose.

Siehe über die Geschichte des Rohrzuckers v. LIPPMANN's Buch (502).

Als Structurformel des Rohrzuckers giebt E. FISCHER (503) (s. Handwörterbuch VI, pag. 21) folgende:

```
   ,CH———O—    CH2OH
O<  CHOH    `—>C
  \ CHOH   O<  CHOH
   `CH       \ CHOH
    CHOH      `CH
    CH2OH      CH2OH
Glucosegruppe  Fructosegruppe.
```

Rohrzucker ist neuerdings wieder in vielen Vegetabilien gefunden worden, und er gehört jedenfalls zu den in der Pflanzenwelt verbreitetsten Körpern.

Meistens ist auf die Gegenwart von Rohrzucker geschlossen worden, wenn ein Kohlenhydrat aufgefunden wurde, welches direkt rechts dreht und nicht reducirt, nach der Inversion aber links dreht und stark FEHLING'sche Lösung reducirt. In der That sind dies die Charaktere des Rohrzuckers, und in den meisten Fällen ist gegen die obige Schlussfolge nichts einzuwenden, nur muss man bedenken, dass noch andere Kohlenhydrate als Rohrzucker existiren, welche sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten.

Besonders sind hier die ausgedehnten Untersuchungen von MÜLLER-THURGAU (504) über Rohrzucker und Glucose in erfrorenen Kartoffeln zu nennen. Weiter ist Rohrzucker gefunden in Sojabohnen (505), Erdnüssen [BURCKHARD (506)], in den Blättern der Zuckerrübe, des Zuckerrohrs [WINTER (507)], des Weinstocks, der unreifen Kartoffeln, in Cocosnüssen etc. (s. auch weiter unten).

Die Gegenwart von Rohrzucker in Getreide ist von v. ASBOTH (508) geleugnet worden, trotzdem ist Rohrzucker aus Mais, Gerste und anderem Getreide unzweifelhaft hergestellt worden (s. u.).

Nach LADD (509) sind im Klee 1·2 bis 3·8%, im Thimothee-Gras 4·7 bis 7·6% Rohrzucker.

In süssen Früchten u. s. w. ist Rohrzucker vielfach meist neben Glucose und Lävulose gefunden, und nur wenige Beispiele mögen hier angeführt werden:

In trocknen Bananen sind nach NIEDERSTAEDT (512) 52·5% Rohr- und Fruchtzucker, nach PARSONS (513) in bittern säuerlichen Orangen gegen 1%, in süssen Orangen 8% Rohrzucker gefunden.

BEHREND (514) fand im Safte zahlreicher Sorten frischer Aepfel bis ca. 6% Rohrzucker, von diesem war nach einem halben Jahre etwa die Hälfte in Invertzucker übergegangen.

KULISCH (517) fand in

	Rohrzucker	Glycosen
Ananas	11·33%	1·98%
Erdbeeren	6·33%	4·98%
Aprikosen	6·04%	2·74%
Reifen Bananen	5·00%	10·00%
Aepfeln	1 bis 5·4%	7 bis 13%

In amerikanischen Erdbeeren fand STONE (518) neben 4 bis meist 6% Glycose keinen Rohrzucker, denn nach der Inversion war die Reductionskraft wenig vermehrt.

Im Johannisbrot ist Rohrzucker [BERTHELOT (511)].

In Zuckerrübenblättern fand HERZFELD (510) neuerdings wieder stets Rohrzucker neben reducirendem Zucker.

In Rübenblättern, Birnbaumblättern, Blumenkohlpflanzen, Zwiebelblättern und -Knollen, Fichtennadeln fand KAYSER (515) neben Invertzucker erhebliche

Mengen Rohrzucker, ebenso BROWN und MORRIS (516), welche ihn für das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure halten (s. pag. 652).

Unzweifelhaft sicher wird der Gehalt der Vegetabilien an Rohrzucker festgestellt, wenn es gelingt, letzteren in Krystallen nachzuweisen. Dies ist nicht immer leicht auszuführen, wenn man auch durch Behandlung mit Alkohol u. s. w. Verunreinigungen beseitigt. Leichter gewinnt man den Rohrzucker rein durch Fällung als Strontian-Saccharat, und E. SCHULZE (519) hat diese Methode neu ausgearbeitet. Man versetzt den alkoholischen Auszug der betr. Stoffe siedend mit etwas heiss gesättigter Strontianlösung, kocht noch eine halbe Stunde, filtrirt auf dem Heisswassertrichter ab, wäscht mit etwas Alkohol aus, presst den Niederschlag zwischen Papier, übergiesst mit Wasser, leitet Kohlensäure dazu, dunstet das Filtrat vom Strontiumcarbonat ein und sucht durch Extrahiren mit Alkohol und Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure Krystalle zu bekommen. Wenn nöthig, wiederholt man die Strontianfällung (523). Aus concentrirten Syrupen erhält man zuweilen durch Kochen mit absolutem Alkohol ein aus kleinen reinen Krystallen bestehendes Pulver (TOLLENS). In Krystallen ist Rohrzucker abgeschieden aus Aepfeln [KULISCH (520)], unreifen Kartoffelknollen [SCHULZE und SELIWANOFF (519)], etiolirten Kartoffelkeimen (519), Pollen von *Pinus sylvestris* (521), Mohrrüben (519), Rebenblättern, Kartoffelblättern (522), Süssmais und badischem Mais [WASHBURN und TOLLENS (523), s. a. MARCACCI (524), aus der Süsskartoffel, *Batata edulis* [STONE (525)], der Cassava-Knolle [EWELL und WILEY (526)], aus den Bohnen (*faba vulg.*) und wahrscheinlich den Wicken von MAXWELL (527), aus *Gymnocladus canadensis* von STONE und TEST (528). Ferner von E. SCHULZE und FRANKFURT (529) aus den Körnern von Weizen, Roggen, Hafer, Buchweizen, Hanf, Sonnenblumen, Erbsen, Sojabohnen, Kaffee und den Erbsenschoten. (Lupinensamen gaben keinen Rohrzucker.)

RICHARDSON und CRAMPTON (530) fanden Rohrzucker im Weizenkeim, MERCK (531) in der Ipecacuanha-Wurzel.

Darstellung des Zuckers im Grossen.

Hierbei spielen natürlich die neben dem Zucker vorhandenen anderen Stoffe, der sogen. »Nichtzucker«, eine grosse Rolle. Ueber den »organischen Nichtzucker« findet man Näheres in den Monographien von DEGHUÉE (532).

Der neben Rohrzucker im Zuckerrohr vorhandene reducirende Zucker wird meistens für Invertzucker gehalten, nach WINTER (533) ist jedoch keine Lävulose vorhanden, was u. a. WILEY (534) bezweifelt. (Der in der Melasse vorhandene Invertzucker kann während der Fabrikation aus Rohrzucker entstanden sein.)

Zu der Reinigung des aus den Rüben gewonnenen Diffusionssaftes wird, wie früher schon beschrieben ist, ausser der Behandlung mit Kalk und Kohlensäure, Zusatz von mancherlei anderen Stoffen, wie Gerbsäure, Magnesia, Fluorsiliciumverbindungen, Bariumhydroxyd, Bariumsulfid, Wasserstoffsuperoxyd etc. empfohlen, aber nicht allgemein angewandt; nach dem KUTHE-ANDERSschen (535) Verfahren setzt man, indem man weniger Kalk als sonst anwendet, Kalkschlamm von einer früheren Operation zu, um besser filtrirende Säfte zu erlangen, auch die Anwendung elektrischer Ströme, von Soda und sogar von Kieselfluorwasserstoff, Kieselfluorblei etc. wird empfohlen u. s. w.

Die Knochenkohle wird jetzt, wenigstens in Deutschland, stets weniger zum Reinigen des Saftes angewandt. Bei den im Laufe der Zeit zuckerreicher und reiner gewordenen Rüben genügt die Reinigung besonders mittelst schwefliger Säure und guter Filtration, um die Gewinnung rasch und befriedigend krystallisirender Füllmassen zu bewirken.

Zur Verdampfung des filtrirten Dünnsaftes benutzt man jetzt vielfach sogen. Rieselapparate, d. h. Vacuumapparate, in denen der zu verdampfende Saft nicht in einer grossen Masse erhitzt wird, sondern in dünner Schicht durch mittelst Dampf von aussen erhitzte Röhren (536), oder über Röhren oder Gefässe von anderer Form, welche von innen erhitzt werden, läuft. Sobald die herunterlaufenden kleinen Mengen Saft auf diese Weise schnell concentrirt worden sind, verlassen sie den Apparat und sind somit weniger lange der Hitze ausgesetzt als früher. Der im Vacuumapparate (aus Kupfer oder neuerdings auch aus Eisen) (537) ganz oder beinahe zur »Füllmasse« concentrirte Dicksaft wird jetzt mehrfach nicht in die Krystallisirkästen, sondern in grosse heizbare, mit Röhren versehene Gefässe, die »Sudmaischen« gegeben, in denen bei bestimmter Temperatur und gelinder Bewegung das Auskrystallisiren des Zuckers, welches im Vacuumapparate begonnen hat, sich fortsetzt. Am folgenden Tage kann dann der Zucker »geschleudert« werden.

Hierzu sind mehrere Arten »continuirlich wirkende« Centrifugen empfohlen worden, welche den durch die Centrifugalkraft von Syrup befreiten Zucker, ohne dass ein Anhalten nöthig ist, allmählich herausschaffen.

Um aus den Mutterlaugen der ersten und zweiten Krystallisation oder des »ersten und zweiten Produkts«, schneller den noch darin enthaltenen Zucker zu gewinnen, wendet man nach BOCK »Krystallisation in Bewegung« an, d. h. man lässt durch einen besonderen Mechanismus den Syrup langsam durchrühren und erlangt damit, dass die Krystalle sich regelmässiger, schneller und schöner bilden, als wenn die Masse in Ruhe bleibt.

Die von Zucker befreiten Rübenschnitzel werden neuerdings vielfach nicht mehr in nur gepresstem Zustande verfüttert, sondern in besonderen Apparaten (von BÜTTNER und MEYER, MACKENSEN, PETRY und HECKMANN u. A.) vorher getrocknet.

Beim Raffiniren wird jetzt von SOXHLET (538) Holzschleifmehl mit Kieselguhr zur Klärung der Zuckerlösungen empfohlen.

Ueber Melassebildung durch Salze sowie organische Substanzen hat HERZFELD (539) neue Daten gegeben. Hierdurch ist nachgewiesen, dass verschiedene in geringerer Menge der Zuckerlösung zugesetzte Substanzen die Löslichkeit des Zuckers vermindern und also »aussalzend« wirken. Werden diese Substanzen aber in grösserer Menge der Zuckerlösung zugesetzt, so erhöhen sie die Löslichkeit des Zuckers und wirken »melassebildend«, indem eine Mutterlauge mit mehr Zucker bleibt, als wenn kein Salz zugesetzt war. Z. B. wurden bei verschiedenem Zusatz von essigsaurem Kali zur Zuckerlösung bei 30° C. Mutterlaugen (Melasse) erhalten, welche bestanden aus

	Wasser	Zucker	Essigs. Kali	Auf 100 Grm. des Wassers der Melasse kommen Zucker.
1.	30·04	64·33	5·63	214·10
2.	16·70	50·79	42·51	304·10
3.	13·95	45·22	40·86	324·80

Bei derselben Temperatur gewonnene Muttersyrupe von reinen Zuckerlösungen enthalten auf 100 Thle. Wasser gegen 219 Grm. Zucker, so dass mit wenig Salz Verminderung, bei viel Salz Vermehrung des in der Mutterlauge bleibenden Zuckers stattfindet. Untersucht sind (besonders in dünnerer Lösung) Chlornatrium, Chlorkalium sowie andere Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesiumsalze etc., sowie Salzgemische mit organischen Salzen, wie sie in den Rübenmelassen vorkommen, Eiweiss, Dextrin, Dextran etc.

Raffinose wirkt nicht schlimmer als die Salze, sondern weniger schädlich als manche der Salze. Zu ähnlichen Resultaten ist hinsichtlich der Raffinose AULARD (540) gekommen.

Weiter hat NUGUES (541) diese Verhältnisse untersucht und gefunden, dass manche Salze, wie Chlorcalcium, essigsaures, milchsaures Calcium, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium negative Melassebildner sind, indem sie den auskrystallisirenden Zucker vermehren, andere Salze wie salpetersaures Kalium, kohlensaures Kalium und Natrium, sowie Kalium- und Natriumhydroxyd sind dagegen z. Thl. starke Melassebildner, indem sie erheblich Zucker zu krystallisiren verhindern.

Eigenschaften des Rohrzuckers.

Ueber das Krystallisiren in grösseren oder kleineren Formen und bei Gegenwart von anderen Substanzen liegen ausgedehnte Beobachtungen von WULFF (542) vor, s. auch BOCK (543).

Rohrzucker löst sich in fester Form nicht in wasserfreiem Glycerin, während anhaftender Syrup oder Verunreinigungen sich im Glycerin lösen [KARCZ (544)].

Um das Krystallinischwerden von Bonbons etc. zu verzögern oder zu verhüten, setzt man wohl Glucose oder auch Dextrin (545) zu.

Wenn Raffinose auch häufig in »spitzen« Zuckerkrystallen sich findet und die »spitze« Krystallisation des Rohrzuckers veranlasst, so ist nach HERZFELD (546) und nach AULARD (547) doch nicht immer die Raffinose die Ursache der Bildung von »spitzen« Krystallen, indem die »spitzen« Krystalle auch in von Raffinose freien Syrupen sich bilden können, sobald durch Gegenwart von z. B. Kalksalzen eine gewisse Zähigkeit der Masse hervorgebracht wird.

Ueber die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedener Temperatur ist von HERZFELD (548) eine Tabelle erschienen, welche mit einer älteren von FLOURENS beinahe übereinstimmt, dagegen von anderen ziemlich bedeutend differirt. Es folgt hier ein Auszug.

100 Gewichtstheile bei t° gesättigter Lösung enthalten p Thle. Rohrzucker.

t°	p	t°	p
0°	64·18	55°	73·20
5	64·87	60	74·18
10	65·58	65	75·18
15	66·33	70	76·22
20	67·09	75	77·27
25	67·89	80	78·36
30	68·70	85	79·46
35	69·55	90	80·61
40	70·42	95	81·77
45	71·32	100	82·97
50	72·25		

Specifisches Gewicht der Lösungen.

Von SCHEIBLER (549) sind die specifischen Gewichte der Zuckerlösungen für alle Procentgehalte auf 15° C. umgerechnet worden und auf Wasser von 15° C. bezogen, es ist also eine Tabelle für BRIX'sche Grade bei 15° C. Eine andere

Tabelle SCHEIBLER's (550) ermöglicht die Reduction der bei anderen Temperaturen gewonnenen Saccharometerangaben auf 15° C. Auch DUPONT (551) hat die Saccharometergrade auf 15° C. bezogen. VIVIEN's in Frankreich viel gebrauchte Tabelle giebt die g-Zucker in 100 Cbcm. Flüssigkeit und die dazu gehörenden specifischen Gewichte für 15° C. an.

PERIER (552) giebt die Regel, dass man das auf 4 Decimale } für 15° C. bestimmte specifische Gewicht durch 0·00388 dividiren soll, um den Gehalt an g-Rohrzucker in 100 Cbcm. zu erfahren; ist z. B. das spec. Gew. 1·1746, so ist der Gehalt $\frac{1·1746}{0·00388} = 45$ Grm. in 100 Cbcm. Dies stimmt annähernd für geringere Gehalte, für höhere nicht.

Drehungsvermögen für das polarisirte Licht.

LANDOLT (553) berechnete aus den Beobachtungen von SCHMITZ und TOLLENS die Formel für $(\alpha)_D$ bei 20° C. = 66·67° — 0·0095 c.

Hierin ist c der Gehalt in Gramm auf 100 Cbcm.; für 10 proc. Lösung ist $(\alpha)_D$ = 66·575° (die Cubikcentimeter sind auf Wasser von 4° C. bezogen).

NASINI und VILLAVECCHIA (554) geben die Formel

$$(\alpha)_D = 66·438 + 0·010312\,p - 0·00035449\,p^2$$

für Lösungen von 3 bis 65§ Gehalt; hiernach ist für 10proc. Lösung $(\alpha)_D$ = 66·51° (für 100 proc. Lösung wäre sie 63·924°). In sehr verdünnten Lösungen (0·3 bis 1§) steigt die Drehung erheblich [$(\alpha)_D$ = 68·5° für ⅓ proc. Lösung], und eine besondere Formel drückt dieses aus.

PRIBRAM (555) fand dagegen für sehr verdünnte Lösungen geringere Drehungen als für 10proc. Lösungen.

Das Normalgewicht für den französischen SOLEIL-DUBOSQ'schen Apparat ist nach NASINI und VILLAVECCHIA 16·318 Grm.

Temperaturerhöhung bringt eine geringe Verminderung hervor, nach ANDREWS (556) sinkt $(\alpha)_D$ für je 1° C. um 0·0114°.

Ueber den Einfluss von leicht löslichen Salzen, speciell den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden auf die specifische Drehung des Rohrzuckers hat FARNSTEINER (557) eine grosse Untersuchung angestellt, nach welcher die Verminderung der specifischen Drehung eine recht bedeutende ist, sie wächst mit der Menge der vorhandenen Salze und mit der Concentration der letzteren, so dass, falls Wasser zugesetzt wird, der Einfluss der Salze weniger gross wird. Die Salze $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ wirken absteigend in dieser Reihenfolge, so dass die Wirkung umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist. Aehnlich ist es mit NaCl und KCl. Beispielsweise gab eine Lösung von 1 Thl. Rohrzucker, 8·643 Thln. Wasser, 3·948 Thle. $MgCl_2$ $(\alpha)_D$ = 61·47°, also eine Depression von 5°. Siehe auch HERLES (558).

Zersetzungen des Rohrzuckers.

Ueber die Zersetzungen des Rohrzuckers in der Wärme, Caramelbildung etc. haben SABANEJEFF und ANTUSCHEWITZ (559), sowie CROSS, BEVAN und ISAACS (560) gearbeitet. Nach den letzteren entsteht sehr viel Aceton beim langen Erhitzen von Rohrzucker auf 150 bis 200°.

Caramel ist nach SABANEJEFF und ANTUSCHEWITZ kein Kohlenhydrat, sondern $C_{125}H_{188}O_{80}$ (kryoskopisch bestimmt). Bei seiner Bildung entweicht Kohlensäure.

Beim Destilliren mit mässig verdünnter Schwefelsäure giebt Rohrzucker nach MYLIUS (561) und nach STONE und TOLLENS (562) Furfurol, jedoch nur sehr wenig. Ebenso entsteht beim Destilliren mit Salzsäure sehr wenig Furfurol [GÜNTHER und TOLLENS (563)]. Nach DE CHALMOT (564) höchstens 0·2§ des Zuckers.

Mit concentrirter Schwefelsäure und α-Naphtol geben Zuckerlösungen schöne rothe Färbungen, welche v. UDRANSKY dem vorübergehend entstehenden Furfurol zuschreibt (s. u. Reactionen).

Mit Resorcin und Salzsäure tritt die SELIWANOFF'sche Rothfärbung ein.

Bei gelinder Oxydation mit Chromsäure giebt Rohrzucker nach CROSS, BEVAN und BEADLE (565) Substanzen, welche mit Salzsäure beim Destilliren Furfurol liefern, also wohl Pentosen, Glucuronsäure, vielleicht Glycosen oder dergl.

Bei langem Erhitzen mit Kalkmilch auf 100° bildet Rohrzucker etwas Milchsäure [BEYTHIEN, PARCUS und TOLLENS (566)], hierbei entsteht keine Raffinose.

Bei trockener Destillation von Rohrzucker mit 3 Thln. Kalk erhielten FISCHER und LAYCOCK (567) neben Gasen, Wasser und viel Aceton eine ölige Flüssigkeit, aus welcher statt des nach FISCHER und LAYCOCK nicht existirenden Metacetones Propylaldehyd, Dimethylfurfuran, Kohlenwasserstoffe etc. isolirt wurden.

MAUMENÉ (568) hält die Bildung eines nicht drehenden Zuckers, der Inactose, beim Erhitzen von Rohrzucker mit neutralem salpetersaurem Silber aufrecht. Man muss zugleich sehr wenig (1 bis 2 $\frac{0}{00}$) Natron hinzusetzen.

Concentrirte Rohrzuckerlösungen zersetzen sich beim Kochen allmählich. v. LIPPMANN hat die im Grossen hierdurch entstehenden Verluste beleuchtet, und WOHL hat gefunden, dass der zuerst entstehende Invertzucker sich seinerseits weiter zersetzt, indem sowohl die Linksdrehung als auch die Reductionskraft sich allmählich vermindern (Reversion).

Concentrirte Rohrzuckerlösungen werden beim Erhitzen auf 120° nach ECKLEBEN (569) langsam invertirt, etwas schneller bei Gegenwart von Kohlensäure, viel schneller bei Gegenwart von wenig Essigsäure.

Ist Glycerin gegenwärtig, so wird nach DONATH (571) diese Inversion beschleunigt, nach BORDT (572) dagegen verlangsamt.

Verdünnte, etwas alkalische Substanzen enthaltende Zuckerlösungen zersetzen sich beim Eindampfen um so mehr, je höher die Temperatur ist. Es ist dieses Zerstörtwerden von Zucker beim Concentriren des Rübensaftes zu beachten. HERZFELD (570) hat es genau studirt.

Hinsichtlich der Inversion mit Säuren sind besonders die ausgedehnten Untersuchungen von GUBBE (575) anzuführen, welche den Einfluss verschieden grosser Mengen der zur Inversion angewandten Salzsäure auf die entstehenden Produkte ausüben. Es ist gut, bei der Inversion nicht zu viel Salzsäure anzuwenden und die Temperatur wenig über 68° C. steigen zu lassen (s. HERZFELD und die Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetz). WOHL (576) fand, dass bei 100° schon äusserst geringe Mengen (0·1 $\frac{0}{0}$) Salzsäure die Inversion von Rohrzuckerlösungen hervorbringen können [s. a. OST (577)].

Nach BISHOP (578) genügt 0·5 Grm. Salzsäure in einer Lösung von 8 Grm. Rohrzucker zu 50 Cbcm., um völlige Inversion hervorzubringen. Etwa gegenwärtiges Dextrin wird nicht angegriffen.

Bei 100° wirken auch sehr schwache Säuren schneller invertirend, z. B. $\frac{1}{100}$ normale Bernsteinsäure bei 100° 4000 mal schneller als bei 25° [TREVOR (577 a) resp. BRÄUTIGAM und HAUER, (577 b)], KABLUKOFF und ZACCONI (573) haben ähnlich wie früher OSTWALD die Kraft verschiedener Säuren, den Rohrzucker zu invertiren, verglichen, und zwar in wässriger

und auch in wässrig-alkoholischer Lösung. Sie finden ebenfalls, dass Salzsäure am schnellsten (Constante 100), Schwefelsäure langsam (54·8) wirkt, Monochloressigsäure wirkt schnell, Trichloressigsäure recht langsam. Ist Alkohol gegenwärtig, so sind die Verhältnisse etwas anders.

Siehe über die Wirkung von Fluorwasserstoff und Fluoriden auf Zuckersyrup HERZFELD und PAETOW (579), über Wirkung von Eisenoxyd SCHACHTRUPP und SPUNT (580).

Melasse oder Zuckersäfte, welche Salze von schwachen organischen Säuren enthalten, können mit soviel schwefliger Säure oder Phosphorsäure, dass Lackmus Säure anzeigt, versetzt und einige Zeit erhitzt werden, ohne dass erhebliche Inversion stattfindet [PRINSEN GEERLIGS (574)].

Zuckerlösungen lösen etwas oxalsauren Kalk, 5proc. Lösungen 0·024 § Calciumoxalat [WEHMER (581)].

Zuckerlösungen sollen Fett leicht emulgiren [PECHT (582)].

Thonerde- und Chromoxydhydrat lösen sich selbst bei Gegenwart von etwas Kali kaum in Zuckerlösungen (583).

Auf den Umstand, dass Rohrzucker nicht nur im allgemeinen ein gutes Nährmittel, sondern auch ein recht schnell die Kräfte hebender Stoff ist, hat ZUNTZ (584) hingewiesen, s. a. HARLEY (585) und OLIVER (586).

Gährung des Rohrzuckers.

Aus den Gährungsprodukten des Rohrzuckers haben HENNINGER und SANSON (588) etwas Isobutylenglycol abgeschieden.

Mit dem *Bacillus acidi laevolactici* liefern mit Nährsalz versehene Rohrzuckerlösungen nach SCHARDINGER (589) optisch aktive Linksmilchsäure.

Bei der Gährung des Zuckerrohrsaftes mit einer besonderen Hefe entsteht nach MARCANO (590) u. a. etwas Methylalkol.

Dass bei der schleimigen Gährung des Rohrzuckers durch Leuconostoc stets Milchsäure als ein Hauptprodukt entsteht, haben LIESENBERG und ZOPF (591) nachgewiesen.

Inversion des Rohrzuckers durch Fermente.

Nach bisheriger Annahme wird Rohrzucker nicht nur durch Hefe selbst, sondern auch durch mit Hefe digerirtes und dann filtrirtes Wasser, d. h. durch Hefewasser, welches das in der Hefe vorhandene, in Wasser lösliche Ferment, das Invertin, enthält, invertirt; dies stellt O'SULLIVAN (587) in Abrede; nach ihm bewirkt Hefewasser keine Inversion, wenn die Hefe gesund und das Hefewasser mit Hilfe von Papierbrei klar filtrirt ist, denn gesunde Hefe giebt nach O'SULLIVAN kein Invertin (Invertose) an Wasser ab.

Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher wechselnde Mengen Invertin Rohrzucker bei verschiedenen Temperaturen invertiren, hat TAMMANN (592) gearbeitet und Curven aufgestellt, welche zeigen, dass, je mehr Invertin vorhanden, desto grösser die Schnelligkeit ist. Nach TAMMANN wandelt auch Diastase langsam den Rohrzucker um.

Derartige Fermentspaltungen sind meist unvollkommen, und besonders die Spaltungsprodukte wirken, sobald sie ein gewisses Maass erreichen, hemmend.

Verbindungen des Rohrzuckers.

Saccharate.

Um die Frage, ob die Saccharate Additionsprodukte von Zucker und den Basen oder aber salzartige Verbindungen sind, in welchen Wasserstoff des Zuckers durch Metall ersetzt ist, zu entscheiden, hat STROMEYER (593) verschiedene Sac-

charate wiederhergestellt und gefunden, dass die Zusammensetzung der bei 100 bis 110° getrockneten Saccharate der alkalischen Basen derjenigen von Additionsprodukten entspricht, und dass Formeln wie $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot Ba + H_2O$ dadurch ausgeschlossen sind, dass bei 150° und mehr kaum Wasser entweicht. Das Bleisaccharat ist anders zusammengesetzt.

Monobarytsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$. 30 Grm. Zucker in 450 Grm. Wasser und 20 Grm. Barythydrat in 100 Grm. Wasser setzen nach dem Aufkochen und Abkühlen das Saccharat in Krystallen ab, welche sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Nach ZSCHEYE und MANN (594) erhält man Barytsaccharat auch durch Zusatz von Chlorbarium und Alkali zu Zuckerlösungen.

Monokalksaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. In einer Lösung von 45 Grm. Rohrzucker in 470 Grm. Wasser löst man unter Schütteln 4·9 Grm. Kalkpulver, filtrirt und fällt mit Alkohol. Weisses Pulver, in Wasser löslich [s. a. PETIT (595)]. Ist mehr Kalk vorhanden, so erhält man SOUBEYRAN's Saccharat mit 3CaO auf $2C_{12}H_{22}O_{11}$.

Trikalksaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$, entsteht beim Kochen.

Dibleisaccharat, $C_{12}H_{18}O_{11} \cdot Pb_2$. Es entsteht beim Kochen von Monokalksaccharatlösung mit Bleizuckerlösung oder auch durch Fällen der gemischten Lösungen mit Alkohol. Schweres, krystallinisches, in Wasser nicht, wohl aber in Säuren lösliches Pulver.

Ist mehr Kalk gegenwärtig, so entstehen basischere Produkte. Aus gemengten Lösungen von Bleiacetat und Zucker fällt Ammoniak Saccharate wechselnder Zusammensetzung.

Rohrzuckerlösungen lösen bekanntlich ziemlich viel Kalk (150 Cbcm. 10proc. Lösung lösen mehr als 1 Grm. CaO), jedoch nach STONE (596) nur sehr geringe Mengen Magnesia.

Bleiessig fällt zwar reine alkoholische Lösungen von Rohrzucker nicht, bewirkt aber, wenn in der Lösung Salze oder Substanzen sind, welche mit Bleiessig Niederschlag geben, bemerkbare Polarisationsverminderung, so dass unter diesen Umständen ein Saccharat entstehen wird [CLAASSEN (597)].

Zur Herstellung von Eisenoxydsaccharaten ohne Gehalt an Alkali haben ATHENSTÄDT (598) und EVERS (599) Vorschriften gegeben. Das Saccharat ist in zuckerhaltigem Wasser löslich.

Verbindungen mit anderen Stoffen.

Rohrzuckerhexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$, erhielt SKRAUP (600) nach der BAUMANN-SCHOTTEN'schen Methode mit Benzoylchlorid und 10proc. Natronlauge. Krystallinisch. Schmp. 109°.

Heptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$, erhielt PANORMOW (601) unter Anwendung von 20proc. Natronlauge. Schmp. 89°, s. über Benzoate auch KUENY (602).

Rohrzucker bildet nach SCHIFF (603) lose Verbindungen mit verschiedenen Aldehyden, mit Aceton und Campher, dagegen nicht mit Chloralhydrat, Pyrotraubensäure, Calciumglyoxylat.

Man löst den Rohrzucker in schwach verdünnter Essigsäure und verfährt wie bei Herstellung der analogen Verbindungen der Glucose (s. d.)

Weisse, amorphe Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden. Sie enthalten gleiche Moleküle von Rohrzucker und dem anderen Stoffe, z. B.:

Oenantholrohrzucker, $C_7H_{14}O, C_{12}H_{22}O_{11}$.

Campherrohrzucker, $C_{10}H_{16}O, C_{12}H_{22}O_{11}$. Dies Campherderivat riecht, über Schwefelsäure getrocknet, nicht nach Campher.

Reactionen des Rohrzuckers.

SCHWARTZKOPF (604) lässt auf Platinschälchen die betr. zuckerhaltenden Wässer der Zuckerfabriken verdampfen und den Rückstand höher erhitzen, so dass er caramelisirt wird und man einen je nach der Quantität des vorhandenen Zuckers mehr oder weniger deutlichen braunen Ring beobachtet.

Auch die von MOLISCH empfohlene α-Naphtolreaction kann man hierzu benutzen, und nach M. MÜLLER und OHLMER (605) geben 2 Cbcm. des Wassers, 5 Tropfen einer 20 proc. alkoholischen Lösung von α-Naphtol, 10 Cbcm. reine salpetersäurefreie Schwefelsäure eine um so mehr rothe Lösung, je mehr Zucker vorhanden ist. Bei 1 Grm. Zucker in 500 Litern Wasser liegt die untere Grenze (1:500000).

Auch Campher und Menthol geben bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Rohrzucker röthliche Reactionen [LINDO (606)].

Die Probe mit Campher ist nach NEITZEL (607) derjenigen mit α-Naphtol vorzuziehen, weil sie, obgleich etwas weniger empfindlich, durch die Gegenwart von Nitraten nicht gestört wird. NEITZEL benutzt die Farbenreactionen auch zur quantitativen Bestimmung.

Wenn man concentrirte Lösungen von Rohrzucker mit Kupfersulfat erhitzt, scheidet sich nach MONNET (608) metallisches Kupfer in Kryställchen aus, wendet man alkalische Kupferlösung an, so fällt amorphes Kupfer.

Ueber die Frage, ob die Pectinsubstanzen der Zuckerrüben bei der Zuckerbestimmung, sowie bei der Verarbeitung der Rüben auf Zucker schädlich wirken, ist viel gearbeitet worden. Man kann aus den Arbeiten von PELLET, WEISBERG, HERZFELD, WINTER u. A. schliessen, dass die Pectinstoffe bei der Zuckerbestimmung durch den in genügender Menge zugesetzten Bleiessig entfernt werden, so dass sie nicht mehr das polarisirte Licht drehen, und, da sie nach BATTUT und nach WEIBERG auch durch Kalk und Kohlensäure soweit entfernt werden, dass sie nicht mehr bemerkbar drehen, so werden auch bei der Verarbeitung der Rüben auf Zucker die Pectinsubstanzen zum grossen Theil in den Kalkschlamm gehen. Ob dies immer vollständig der Fall ist, möchte fraglich sein.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Durch Polarisation.

α) Direkte Polarisation.

NASINI und VILLAVECCHIA (554) haben das Normalgewicht (die auf 100 Cbcm. Flüssigkeit von 17·5° C anzuwendende Menge Zucker, welche, wenn der Zucker rein ist, 100 Skalengrade geben muss) für die deutschen Quarzkeil-Polarisationsapparate (SCHEIBLER-SOLEIL's Farbenapparat, SCHMIDT-HÄNSCH's Halbschattenapparat) zu 26·048 Grm. völlig richtig gefunden, dasjenige der französischen Quarzkeilapparate ist 16·318 Grm., wenn es 1 Millim. Quarz entsprechen soll, also höher als das jetzt vorgeschriebene von 16·19 Grm.

Nach LANDOLT (610) ist das Normalgewicht an Rohrzucker, wenn man Kölbchen anwendet, welche nicht bei 17·5° C., sondern bei 4° C. 100 Grm. Wasser fassen, welche also etwas kleiner sind als die jetzt gebräuchlichen, 25·999 Grm. oder rund 26 Grm.

Die näheren Bedingungen zur richtigen Ausführung der Operationen findet man vereinigt in den Ausführungen (611) zum deutschen Zuckergesetz vom 31. Mai 1891.

Beim Entfärben von Zuckerlösungen zu optisch-analytischen Zwecken ist von Werth, zu wissen, dass, wie ursprünglich SCHEIBLER fand, Rohrzucker von Knochenkohle nicht unbedeutend absorbirt wird. Dies geschieht jedoch nur (oder besonders) in neutraler Lösung, ist Essigsäure gegenwärtig, so ist die Absorption sehr gering [BAUER (612)], doch muss man sich hier vor Inversion hüten. Blutkohle absorbirt mehr Zucker als Knochenkohle (613).

Sind die Lösungen nicht ganz klar, so setzt man vor dem Auffüllen etwas in Wasser aufgeschwemmtes Thonerdehydrat zu, welches die feinsten trübenden Theile beim Filtriren zurückhält.

β) Inversionspolarisation.

Wenn in dem zu untersuchenden Zucker ausser Rohrzucker keine anderen drehenden Substanzen sind, giebt die direkte Polarisation richtig den Zuckergehalt an, sind aber Invertzucker oder andere drehende Substanzen vorhanden, so muss man den Zucker mit Salzsäure invertiren, wodurch die Rechtsdrehung des Rohrzuckers in Links umschlägt und demzufolge entweder Linksdrehung oder doch grosse Polarisationsverminderung eintritt, und aus der letzteren oder der Summe der ursprünglichen Rechtsgrade und der nach der Inversion entstandenen Linksgrade (S.) findet man dann den Gehalt an Rohrzucker.

Es kommt sehr darauf an, die Operationen der Inversion der Zuckerlösungen mit Salzsäure und der Polarisation der Inversionsprodukte richtig auszuführen.

Für die von REICHARDT und BITTMANN sowie von CREYDT benutzten Inversionsbedingungen ist von LANDOLT und RATHGEN (614) die Linksdrehung, welche auf je 100° ursprünglicher Rechtsdrehung sich ergiebt, bei 20° zu — 32·4 Grad gefunden, HERZFELD (615) hat für die unten folgende genau innezuhaltende Arbeitsweise der »Ausführungsbestimmungen« sie zu — 32·66 Grad festgestellt, und Andere fanden wieder andere Zahlen, so WOLFF (616) — 32·54 Grad, HERLES (617) — 31·77 Grad, GUBBE (618) fast — 32 Grad etc. Es hängt diese Zahl von der angewandten Menge Salzsäure ab, denn es findet bei Anwendung grösserer Mengen Salzsäure zugleich mit der Inversion leicht eine geringe Zersetzung der Lävulose statt, welche sich schon vor bemerkbarer Gelbfärbung durch Verringerung der Linksdrehung äussert, und ferner hat schon die Gegenwart von Salzsäure Einfluss auf die specifische Drehung (GUBBE).

Es wird das halbe deutsche Normalgewicht (13·024 Grm.) Zucker abgewogen und in 75 Cbcm. Wasser im 100 Cbcm.-Kolben gelöst. Man setzt unter Umschütteln 5 Cbcm. Salzsäure von 38 % Gehalt (1·188 spec. Gew.) zu, wärmt möglichst schnell in einem etwas über 70° C. warmem Wasserbade auf 67 bis 70° an, wozu etwa 2 bis 3 Minuten erforderlich sind, und nun wird die Temperatur unter Umschwenken des Kolbens 5 Minuten lang auf 67 bis 70° und zwar möglichst auf 69° gehalten. Die Temperatur wird an einem im Kolben befindlichen Thermometer abgelesen. Dann kühlt man rasch ab, füllt zu 100 Cbcm. auf und polarisirt im Glasrohr mit Wassermantel möglichst genau bei 20° C.

Wenn S die Summe der Rechtsgrade vor der Inversion (diese waren mit einer Lösung von 26·048 Grm. Zucker in 100 Cbcm. gefunden) und der (weil nur das halbe Normalgewicht Zucker in der Inversionsbestimmung angewandt war) verdoppelten Linksgrade nach der Inversion, und t die Temperatur der Flüssigkeit sind, so erhält man die Zuckerprocente nach

$$Z = \frac{100\,S}{142{\cdot}66 - \frac{1}{2}t} \quad \text{oder bei } 20^\circ = \frac{100\,S}{132{\cdot}66}$$ [s. HERZFELD (619)].

Inversion des Rohrzuckers mit Oxalsäure statt mit Salzsäure giebt nach HERZFELD und KRONE (620) kein praktisch brauchbares Resultat.

Wenn neben Rohrzucker Raffinose (s. d.) vorhanden ist, muss man andere Formeln anwenden, denn die Raffinose ändert bei der Inversion ihr Drehungsvermögen, indem letzteres von — 104° auf + 53° sinkt, und je 100 Grad ursprüngliche Rechtsdrehung der Raffinose sind nach der Inversion 51·24 Grad.

Man findet Zucker und Raffinose, wenn man die von HERZFELD (621) gegebenen Anweisungen befolgt. Die HERZFELD'schen Formeln sind aus den ursprünglich von CREYDT (622) gefundenen durch geringe Modifikationen hervorgegangen. Die obigen Anweisungen finden sich in den Ausführungsbestimmungen des deutschen Zuckergesetzes.

Man ermittelt die direkte Polarisation des betr. Zuckers (P.) und diejenige nach der Verdünnung und Inversion, berechnet diese zweite Polarisation auf die ursprüngliche Concentration und hat dann I.

[P — I ist die Polarisationsverminderung (wenn I negativ oder links ist, muss man natürlich P und I addiren).] Man rechnet dann:

$$Z \text{ (Zucker)} = \frac{0{\cdot}5124P - I}{0{\cdot}839}$$

$$R \text{ (wasserfreie Raffinose)} = \frac{P - Z}{1{\cdot}852}.$$

Umrechnungen dieser Formeln gab GERARD (623).

Aehnliche Erscheinungen wie durch Raffinose können beim Polarisiren des Zuckers auch durch andere unbestimmte Zersetzungsprodukte des Zuckers hervorgebracht werden, so dass geringe, auf obige Weise für Raffinose gefundene Zahlen nicht als sicher anzusehen sind [HERZFELD (624)].

Ueber die Bestimmung von Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose neben einander mittelst der Kupfermethode s. PREUSS und HERZFELD (625).

Ueber Bestimmung von Rohrzucker in Liqueur, Chokolade, Bonbons etc. s. RATHGEN (626), BISHOP (627) u. A., ferner die Ausführungen zum deutschen Zuckergesetz und das Verfahren von WILEY (628).

LINDET (629) führt die Inversion von Zucker- und auch Raffinoselösungen mit Salzsäure und Zinkstaub aus und erhält nach seinen Angaben richtige Resultate.

O'SULLIVAN und TOMPSON (630) invertiren mit Hefe.

Zur Ermittelung der voraussichtlich aus Rohzucker zu gewinnenden Menge an krystallisirtem reinen Zucker, d. h. des Rendements oder des Raffinationswerthes zieht man im Handel meistens von dem durch Polarisation ermittelten Procentgehalt an Zucker den mit 5 multiplicirten Aschenprocentgehalt und den mit 2 multiplicirten Invertzuckergehalt ab. (630a). [Siehe auch WICHELHAUS (630d)].

SCHEIBLER hat vor längerer Zeit ein Verfahren zur Ermittelung des Gehaltes an krystallisirtem reinen Zucker gegeben, welches darauf beruht, dass eine mit Essigsäure versetzte gesättigte alkoholische Zuckerlösung beim Digeriren mit dem fraglichen Rohzucker keinen Zucker, wohl aber die Beimengungen löst. Man wäscht also den Zucker mit der genannten Lösung, dann mit mit Zucker gesättigtem Alkohol-Aether aus und polarisirt den Rückstand (630a).

Zu demselben Zweck der Ermittelung des Gehaltes von Rohzucker und ähnlichen Produkten an reinem, krystallisirtem Zucker hat KARCZ (630b) eine Methode angegeben, welche sich darauf gründet, dass reines, wasserfreies Glycerin wohl die syrupförmigen Beimengungen des Zuckers, aber nicht den krystallisirten Zucker selbst lösen soll; man digerirt den Rohzucker mit Glycerin, saugt letzteres ab und polarisirt dasselbe nach dem Vermischen mit Wasser in gewissem Verhältnisse. STROHMER und STIFT (630c) haben die Methode geprüft und nicht günstig beurtheilt, indem nach ihnen das Glycerin, auch wenn es (was schwierig zu erreichen ist) wirklich wasserfrei ist, etwas Zucker löst, andererseits aber auch durch »Aussalzung« den krystallisirten Zucker vermehren kann. Gelegentlich können sich beide Fehlerquellen compensiren, doch bleibt die Sache unsicher.

b) Durch FEHLING'sche Lösung nach der Inversion.

Von ALLIHN, LEHMANN, PREUSS, GERKEN, HERZFELD sind neue Angaben gebracht worden. Es möge hier ein Auszug der Tabelle von HERZFELD, PREUSS

und GERKEN (631) folgen. Man benutzt die durch Versetzen der Lösung von 13·024 Grm. Zucker in 75 Cbcm. Wasser mit 5 Cbcm. Salzsäure von 38% HCL, Invertiren bei 69° C und Auffüllen auf 100 Cbcm. gewonnene Lösung, verdünnt 50 Cbcm. derselben zu 1 Liter, neutralisirt 25 Cbcm. dieser Lösung mit 25 Cbcm. einer Lösung von 1·7 Grm. Natriumcarbonat im Liter und kocht mit 50 Cbcm. SOXHLET'scher FEHLING'scher Lösung 3 Minuten lang. Dann verdünnt man mit gleichem Volum Wasser, filtrirt das Kupferoxydul im Asbestrohr ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt in Wasserstoff und wägt.

Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.
40	79	85	168·6	130	252·9
45	89·2	90	178·2	135	261·9
50	99·3	95	187·8	140	270·9
55	109·4	100	197·3	145	279·9
60	119·5	105	206·7	150	288·8
65	129·4	110	216·1	155	297·5
70	139·3	115	225·3	160	306·1
75	149·1	120	234·6	165	314·7
80	158·9	125	243·9	170	323·3

c) Durch Gährung.

Diese recht alte, vielfach benutzte und empfohlene Methode beruht auf der Ueberführung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch zugesetzte Hefe und Bestimmung eines oder des anderen dieser Produkte. Meist sind die Resultate nur annähernd gewesen, weil die Wirkung der Hefe auf den Zucker nicht ganz nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_6O$$

vor sich geht, indem sich stets kleine Quantitäten anderer Produkte bilden (ca. 6% des Zuckers nach PASTEUR, u. a. Bernsteinsäure und Glycerin) und besonders, weil die Wirkung der Hefe je nach ihrer Varietät, ihrer Natur (ob frisch oder älter), ihrer Ernährung, der Temperatur stets verschieden sein kann. Ueber die Ernährung der Hefe s. TOLLENS und STONE (632).

JODLBAUER (633) hat neuerdings versucht, diese Methode durch genaue Präcisirung der Bedingungen zu einer vertrauenswerthen zu machen. Er empfiehlt frische Hefe auf Gyps abtrocknen zu lassen, der Zuckerlösung soviel dieser Hefe zuzusetzen, dass letztere höchstens die Hälfte des Zuckers beträgt, die Gährung bei 34° vorgehen zu lassen und die Kohlensäure zu bestimmen. Durch die Apparate wird Wasserstoff während der Gährung geleitet, Rohrzucker liefert nach JODLBAUER 49·04% Kohlensäure.

Bestimmung des Zuckers der Zuckerrüben.

Die früher allgemein gebrauchte »Saftpolarisation«, wobei 100 Cbcm. Rübenpresssaft mit 10 Cbcm. Bleiessig gemengt werden und das Filtrat polarisirt wird, ist jetzt vielfach durch andere Methoden (s. u.) ersetzt worden, und es möge nur bemerkt werden, dass, falls man bei der Saftpolarisation Filtrate erhält, welche sich färben und trüben, nach FROLDA (634) ein Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak und Filtriren völlige Klärung bewirkt.

Der in den Rüben enthaltene Zucker wird jetzt meistens durch Extraction oder Digestion abgewogener Mengen der zerkleinerten Rüben mit Alkohol oder Wasser und Polarisation der Auszüge ausgeführt.

Zum Zweck der Rübenanalyse zerreibt man entweder die ganze Rübe zu Brei, oder man reibt segmentartige Theile aus der Rübe heraus, oder aber man sticht cylindrische Proben aus dem dickeren Theile der Rübe heraus, zerkleinert und analysirt diese. Dies Herausnehmen cylindrischer Proben wird auch durch Reiben von KEIL und DOLLE und anderen mit dem Zerkleinern verbunden, indem feilenartig rauh beschaffene Bohrspitzen die Rüben durchdringen. Der so erhaltene Brei hält im allgemeinen etwas mehr (0·3 bis 0·4 %) Zucker als der Durchschnitt der ganzen Rübe, weil nach den Untersuchungen von MARCK, BRIEM u. A. der mittlere Theil der Rüben etwas reicher ist als die oberen und unteren Theile [s. a. (635, 636)].

Die Extraction des Rübenbreis wird mit besonderen, zuerst von SCHEIBLER angegebenen, von SICKEL u. A. modificirten Rückfluss-Apparaten ausgeführt, bei der Digestion wird der Brei in Kölbchen bestimmter Grösse mit Alkohol oder Wasser übergossen und erwärmt oder auch (falls der Brei mittelst besonderer Reibevorrichtungen von genügender Feinheit erhalten worden ist), nicht erwärmt, wobei man früher oder später Bleiessig in genügender Menge zusetzt.

Man unterscheidet so die
kalte } Alkoholpolarisation,
heisse }
kalte } Wasserpolarisation.
heisse }

Die Filtrate werden dann polarisirt. Man sehe über diese verschiedenen Methoden die Bücher von FRÜHLING und SCHULZ, sowie von SIDERSKY über die Zuckeranalyse, sowie die zahlreichen Abhandlungen von DEGENER, PELLET, STAMMER, CLAASSEN u. A.

Nach dem Ergebniss der sehr zahlreichen vergleichenden Untersuchungen von PETERMANN und Anderen gaben diese Methoden gleiche Resultate, doch haben auch noch neuerdings einige Chemiker, z. B. CLAASSEN (637) und KROEKER (638) bei der Alkoholextraction geringere Zahlen als bei der wässrigen Extraction erhalten.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (Handwörterb. VI, pag. 94).

Im Milchzucker sind bekanntlich die Gruppen der Glucose und der Galactose vereinigt, von den Aldehydgruppen dieser Glycosen ist nach E. FISCHER (639) diejenige der Glucose (Dextrose) noch vorhanden, diejenige der Galactose ist dagegen mit 2 Hydroxylen der Glucose unter Verlust von Wasser nach Art des Acetals zusammengetreten, so dass sie keine reducirende Wirkung mehr äussern kann, oder aber es ist bei Aethylenoxyd-Lagerung der Galactose ein Hydroxyl der letzteren mit einem Hydroxyle der Glucose unter Wasserbildung zusammengetreten (640). (Man sollte denken, dass hiernach der Milchzucker die halbe Reductionskraft der Glucose besitze; da er ca. ⅔ so stark wie Glucose reducirt, muss sich während des Kochens mit FEHLING'scher Lösung obige Bildung theilweise lösen oder aber ein sonstiger complicirender Vorgang stattfinden. TOLLENS).

Der Zucker der Milch der ägyptischen Gamoose soll nach PAPPEL und RICHMOND (641) verschieden von dem gewöhnlichen Milchzucker sein, und es ist für denselben der Name Tewfikose vorgeschlagen (s. d.) (?). Vor etwaiger Bestätigung ist dies nicht als sicher anzunehmen, um so mehr als DENIGÈS (642) neuerdings die Zucker aus der Milch des Menschen und von sechs ver-

schiedenen Thieren völlig identisch und von den Eigenschaften des Milchzuckers nicht verschieden gefunden hat.

Neben dem Milchzucker sind nach DENIGÈS andere drehende Substanzen im Serum aus verschiedenen Milcharten.

Aus welchen Substanzen der Milchzucker der Milch entsteht, und ob die Galactosegruppe des Milchzuckers aus der Nahrung stammt, ist ungewiss, doch hat MUNTZ (643) darauf hingewiesen, dass in dem täglichen Futter der Kühe, z. B. im Luzerneheu, reichlich so viel Galactose lieferndes (Galactan etc.) Kohlenhydrat vorhanden ist, wie nöthig ist, um den in der täglichen Milch enthaltenen Milchzucker zu liefern.

Möglicherweise wandelt sich auch im Organismus die Glucosegruppe der in der Nahrung enthaltenen Stärke, oder die im Blute kreisende Glucose in Galactose um [C. VOIT (644), CREMER (645)].

Milchzucker löst nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (646) sich in ammoniakalischem Methylalkohol und bildet eine krystallisirte stickstoffhaltige Verbindung.

Milchzucker wird bekanntlich schwer invertirt, und Citronensäure ist nach JONES (647) ohne Wirkung. Um Milchzucker zu analytischen Zwecken zu hydrolysiren, kocht OST (641) 1 Thl. Milchzucker mit 80 bis 90 Thln. 0·6 proc. Salzsäure 5 bis 8 Stunden im Wasserbade (s. a. Galactose).

Milchzucker wird durch Emulsin nach FISCHER (649) in Dextrose und Galactose zerlegt.

Mit Chromsäure liefert Milchzucker nach GROSS, BEVAN und BEADLE (650) Substanzen, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

Mit Brom liefert Milchzucker die Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$ [E. FISCHER und J. MEYER (651)], mit Cyanwasserstoff und nachher Baryt die Lactose-Carbonsäure, $C_{13}H_{24}O_{13}$ [E. FISCHER und REINBRECHT (652).].

Mit Mercaptan verbindet (653) sich Milchzucker bei Gegenwart von Salzsäure zu einem Mercaptal.

Mit Phenylhydrazin liefert Milchzucker bekanntlich das Phenyllactosazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$; wird dies mit concentrirter Salzsäure verrieben, so entsteht nach FISCHER (639) neben salzsaurem Phenylhydrazin das Lactoson. Die dasselbe enthaltende Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen das Osazon wieder.

Das Lactoson hydrolysirt sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zu Galactose und Glucoson

$$\underset{\text{Lactoson}}{C_{12}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Glycoson.}}{C_6H_{10}O_6}$$

Folglich giebt die hydrolysirte Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte Glycosazon und in der Wärme Galactosazon.

Milchzucker-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3\cdot(C_2H_3O_2)_8$. SCHMÖGER (654) erhielt dies von HERZFELD hergestellte Produkt mit Leichtigkeit, als er das Gemenge von Milchzucker mit Acetanhydrid und Natriumacetat bis zur eintretenden Reaction und nicht weiter erhitzte, dann in Wasser goss und die zähe Masse mit Alkohol übergoss, worauf sie krystallinisch wurde und sich aus heissem Alkohol, oder noch besser aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform umkrystallisiren liess. Schmp. etwa 85° (aus Alkohol), 95 bis 100° aus Alkohol und Chloroform.

Dreht schwach links, $(\alpha)_D = -3·5°$; Mehr- oder Wenigerdrehung nicht vorhanden.

Mit Acetanhydrid allein (SCHÜTZENBERGER) erhielt SCHMÖGER amorphe Produkte annähernd gleicher Zusammensetzung, aus welchen nur sehr schwierig wenig krystallisirtes Octacetat zu gewinnen war. (Vielleicht ist in diesen ein isomeres Octacetat zu suchen, s. Glucose-Pentacetat. TOLLENS).

Milchzucker-Hexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$, entsteht nach SKRAUP (655) aus Milchzuckerlösungen mit Benzoylchlorid und 10proc. Natronlauge. Krystallinisch. Schmp. 130 bis 136°.

Heptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$, entsteht nach PANORMOW (656) auf gleiche Weise, jedoch bei Anwendung von 20proc. Natronlauge. Schmp. 116 bis 118°.

Wird Milchzucker vom Diabetiker genossen, so steigt der Gehalt des Harns an Zucker, letzterer ist jedoch nur Glucose, folglich wirkt Milchzucker schützend oder sparend auf die circulirende Glucose. [BOURQUELOT und TROISIER (657), VOIT (658)].

Bestimmung des Milchzuckers.

Nach DENIGÈS und BONNANS (659) reducirt man die für Milchzucker bei anderen Temperaturen gefundenen Drehungen auf 20° C., indem man mit $\frac{1020 - t}{1000}$ (worin t die Beobachtungstemperatur) multiplicirt (dividirt? TOLLENS). 7·16 Milligrm. Milchzucker reduciren ebensoviel Kupferoxyd wie 5 Milligrm. Glucose.

KNOWLES und WILSON (660) haben die gewichtsanalytische Kupferbestimmung und die Titrirung nach PAVY-SOXHLET verglichen und mit beiden Methoden übereinstimmende Resultate erhalten, auf optischem Wege dagegen etwas höhere Zahlen. Zur optischen Bestimmung klärt VIETH (661) die Milch mit Quecksilberoxydnitrat.

Auch mit der OST'schen (648) Kupfercarbonatlösung kann man Milchzucker titriren, doch bietet dies FEHLING'scher Lösung gegenüber keinen Vortheil [s. a. SCHMÖGER (662)].

Bei längerem Kochen von Milchzucker mit FEHLING'scher Lösung entsteht nach MONNET (663) auch metallisches Kupfer.

Anhang zu Milchzucker.

Tewfikose, ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$?). Ein aus der Milch des ägyptischen Büffels (Gamoose oder Bubalus) von PAPPEL und RICHMOND (641) hergestellter Zucker, welcher vom Milchzucker verschieden sein soll (?). Die Milch wird mit Quecksilberoxydnitrat von Caseïn, Fett etc. befreit, mit Soda, Schwefelwasserstoff u. s. w. behandelt und abgedampft, worauf der Zucker krystallisirt.

Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +48·6°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Reductionskraft ist 73·7 % derjenigen der Glucose. Erhitzung mit Säure bewirkt Hydrolyse zu Glucose.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (s. Handwörterb. VI, pag. 98).

Diese aus Stärke durch Einwirkung von Diastase entstehende Zuckerart findet sich in Maischen und Bierwürzen, und zwar liefert Malz in der Würze nach REINKE (664) bis 51% seines Gewichts an Maltose.

Bei der Bereitung der Maltose durch Einwirkung von Malzaufguss oder Diastase auf Stärke setzt man nach EFFRONT (665) vortheilhaft geringe Quantitäten starker Säuren und besonders Fluorwasserstoff (gegen 25 Milligrm. H Fl auf 100 Cbcm. Flüssigkeit) oder Fluorammonium zu, um die Bildung von Milchsäure und Schädigung der Diastase hintanzuhalten. Man kann auf diese Weise ohne Schaden lange und bei niedriger Temperatur, so bei 30°, operiren und erhält dann z. B. nach 72 Stunden nach EFFRONT 80 bis 93 Procent der Stärke an Maltose in Auflösung.

Die Bildung der Maltose aus Stärke hört nach LINDET (666) auf, sobald die Flüssigkeit ziemlich reich an Maltose ist, und beginnt wieder, sobald die gebildete Maltose entfernt wird (so bei der Gährung).

Die Hydrolyse oder Inversion der Maltose findet nach BOURQUELOT (667) schwieriger durch Säure und auch Fermente oder Enzyme statt, als diejenige des Rohrzuckers.

Nach E. FISCHER (668) wird Maltose durch sehr kräftige Invertinlösung zu Dextrose gespalten.

GRIMAUX und LEFÈVRE (669) glauben, Maltose synthetisch durch Verdampfen von Glucose mit schwacher Salzsäure neben Dextrin erhalten zu haben, wenigstens stellten sie ein Osazon von den Eigenschaften des Maltosazons her. E. FISCHER (670) hat dies nicht bekommen, wohl aber durch Digestion von Glucose mit starker Salzsäure die Isomaltose.

Maltosehydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, giebt nach LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT (671) bei 105°, bei 135° sowie beim Erhitzen mit absolutem Alkohol das Anhydrid. Das Anhydrid bildet an der Luft wieder krystallisirtes Hydrat. $(\alpha)_D$ des Hydrats = Anfangs + 114°, nach 24 Stunden = + 130° (auf Anhydrid berechnet + 136·5°). $(\alpha)_D$ des Anhydrides = Anfangs + 140·7°, nach 24 Stunden = 137·7°. S. a. HERZFELD (671 a).

Maltose vergährt auch mit dem Soorpilz (672), dagegen nicht mit *Saccharomyces apiculatus* (673).

Maltose liefert mit Brom Maltobionsäure (FISCHER und J. MEYER (674)], mit Cyanwasserstoff und nachher Baryt nach FISCHER und REINBRECHT (675) Maltose-Carbonsäure.

Maltoseoctacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ (s. Handwörterb. VI, pag. 99). Schmp. 156 bis 159° (671 a), 158 bis 159° (675 a). $(\alpha)_D$ in Benzollösung = + 76°, in Chloroform oder Alkohol gelöst = + 60 bis 61°.

Maltosepentabenzoat, $C_{12}H_{17}O_6(C_7H_5O_2)_5$. Schmp. 110 bis 115° [SKRAUP (676)].

Maltosehexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$. Schmp. ca. 120°. [SRAUP, KUENY (677)].

Maltoseheptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$. Schmp. 109 bis 115° [PANORMOW (678)].

Die Benzoate sind mit Benzoylchlorid und 10 proc. (SKRAUP) oder 20 proc. (PANORMOW) Natronlauge erhalten.

Maltose verbindet sich (679) mit Mercaptan bei Gegenwart von Salzsäure zu nicht reducirendem Mercaptal.

Bei Gegenwart von Maltose gefälltes und ausgewaschenes Eisenoxydhydrat ist nach EVERS (680) auch bei Abwesenheit von Alkali in Maltoselösung löslich, indem sich ein Saccharat bildet.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Eine der Maltose sehr ähnliche Zuckerart, welche (bis jetzt nur amorph) aus Glucose (Dextrose) mit Salzsäure synthetisch erhalten worden ist, und welche sich in dem Umwandlungsprodukt der Stärke mit Schwefelsäure findet. Sie entsteht auch bei der Umwandlung von Stärke durch Malz und ist folglich in Bierwürzen enthalten (LINTNER). Sie unterscheidet sich von Maltose durch ihre schwerere Vergährbarkeit und durch die Eigenschaften ihres Osazons.

E. FISCHER (670) löst 100 Grm. Glucose (Traubenzucker, Dextrose) in 400 Grm. Salzsäure von 1·19 spec. Gew., lässt bei 10 bis 15° C. 15 Stunden stehen, versetzt mit 4 Kilo absolutem Alkohol, beseitigt den entstandenen Niederschlag und fällt mittelst Aethers Isomaltose mit Glucose u. s. w. Der Niederschlag wird abgepresst und nach der Lösung und Neutralisation mit Bierhefe versetzt, welche die beigemengte Glucose vergährt. Aus dem Filtrat wird die Isomaltose gewonnen, denn essigsaures Phenylhydrazin fällt dann aus der

Lösung bei 1½ stündigem Erhitzen Glucosazon, welches von noch vorhandener Glucose herrührt, und beim Erkalten fällt das Osazon der Isomaltose aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

SCHEIBLER und MITTELMEIER (681) haben denselben Zucker in dem nicht vergährenden Theile des käuflichen Stärkezuckers gefunden, worin bisher das sogen. Gallisin angenommen wurde. Sie haben nachgewiesen, dass die Isomaltose nicht etwa direkt aus der Stärke, sondern durch Einwirkung der zur Verzuckerung angewandten Schwefelsäure auf schon gebildete Glucose entsteht, indem sie das obige Osazon auch aus reiner, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzter Glucose gewinnen konnten.

Mit Schwefelsäure nur wenig verzuckerte Stärke gab nur Spuren von Isomaltosazon, mit Schwefelsäure länger erhitzte Stärke dagegen mehr des Osazons.

Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER ist das Gallisin ein gemengtes Produkt, in welchem u. a. ziemlich viel Isomaltose enthalten ist.

Aus Glycogen erhielten KÜLZ und VOGEL (682) mit Speichel oder Pankreas Isomaltosazon neben Maltosazon und bei Gegenwart von viel Ferment auch zuweilen Dextrosazon.

LINTNER (683) erhielt das Osazon der Isomaltose aus Bier und Bierwürze, und LINTNER und DÜLL (684) stellen Isomaltose aus Stärke her, indem sie 250 Grm. Kartoffelstärke mit 500 Cbcm. Diastaselösung und 2 Litern Wasser bei 67 bis 69° C. 3 Stunden verzuckern, dann eindampfen und durch systematisch wiederholtes Ausfällen mit stets stärker werdendem Alkohol die zugleich entstandenen Dextrine beseitigen.

Kurze Gährung mit wenig Hefe beseitigt Maltose und Glucose, und schliesslich wird die Isomaltose mit starkem Alkohol als allmählich fest und zerreiblich werdender Syrup ausgefällt.

Isomaltose ist amorph, hygroskopisch, äusserst leicht in Wasser löslich, löslich in Alkohol von 80§ und in Methylalkohol, kaum in 95proc. Alkohol.

Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 140°$. 100 Thle. Isomaltose reduciren aus FEHLING-scher Lösung so viel Kupfer wie 80 Thle. Maltose. Schmeckt intensiv süss. Ihr Osazon schmilzt bei 150 bis 153°.

Diastase wandelt Isomaltose in Maltose um (s. d.). Nach LINTNER und DÜLL sind in der Stärke und in den Dextrinen wahrscheinlich nicht Maltose- sondern Isomaltosegruppen vorhanden.

Isomaltose gährt schwerer als Maltose und Glucose (685). Sie vergährt nach BAU (686) zwar mit gewöhnlicher Hefe, aber nicht mit »Saazer Hefe«, mit welcher Maltose vergährt, und dies Verhalten kann zur Auffindung von Isomaltose im Bier dienen. Uebrigens bildet sich bei der Einwirkung von Hefe auf Isomaltose langsam etwas Glucose [LINTNER (686a)].

Osazon. Isomaltosazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, Flocken, aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Es ist in heissem Wasser ziemlich löslich, und scheidet sich deshalb nicht während des Erhitzens mit Phenylhydrazinacetat, sondern erst nach dem Erkalten aus. Auch in heissem absolutem Alkohol ist es löslich. Schmp. 150 bis 153°.

Oson. Isomaltoson. Dies entsteht beim Verreiben des Osazons mit concentrirter Salzsäure (s. pag. 648).

Die von Phenylhydrazin befreite Flüssigkeit liefert beim Erhitzen mit etwas Salzsäure durch Hydrolyse des Isomaltosons ein Gemenge von Glucoson und Glucose, wohl nach

$$\underset{\text{Isomaltoson}}{C_{12}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glycoson}}{C_6H_{10}O_6} + \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Phenylhydrazinacetat giebt dann in der Kälte Glycosazon und beim Erhitzen eine neue Quantität des letzteren.

Agavose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ein von MICHAUD und TRISTAN (687) aus dem Safte der Blätter und Stengel von *Agave americana* erhaltener krystallisirter Zucker.

Die Agavose ist inaktiv, wird aber durch Salzsäure invertirt und in ein Produkt verwandelt, welches links dreht, $(\alpha)_D = -14{\cdot}4°$. Agavose reducirt FEHLING'sche Lösung $\frac{1}{8}$ Mal so stark wie Glucose, das Inversionsprodukt dagegen reducirt wie Glucose.

Salpetersäure oxydirt die Agavose, bildet aber keine Schleimsäure.

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$.

BÖNING (688) erhielt aus Trehala-Manna durch Ausziehen mit 80proc. Alkohol und Krystallisation 20% Trehalose.

In jungen, frischen Pilzen, z. B. *Lactarius piperatus*, fand BOURQUELOT (689) Trehalose, in älteren und in getrockneten Pilzen daneben Mannit, und nach BOURQUELOT scheint sich die Trehalose in letzteren zu verwandeln (vielleicht durch Fermentwirkungen. TOLLENS). Quantitative Angaben (690).

Nach BÖNING geräth Trehalose mit »frischer, bester, genügend ausgewaschener Hefe« nach 12 Stunden in Gährung, doch gährt Trehalose jedenfalls schwerer als die gewöhnlichen Zuckerarten.

Trehalose lässt sich nach BÖNING am besten bei 6stündigem Kochen mit 4proc. Schwefelsäure, aber auch dann nur unvollständig hydrolysiren, so dass das entstehende Gemenge stets stärker als Dextrose polarisirt. Man kann dann die noch rückständige Trehalose abscheiden und erhält schliesslich reine Dextrose (d-Glucose). Auch MAQUENNE (691) erhielt nur Dextrose aus Trehalose.

BOURQUELOT (692) zersetzt Trehalose durch Erhitzen mit 2proc. Schwefelsäure auf 105 bis 106° in 2 Mol. Glucose. Auch mit einem besonderen Fermente wird nach BOURQUELOT die Trehalose in 2 Mol. Glucose gespalten.

Neuerdings hat WINTERSTEIN (693) Trehalose aus getrockneten Steinpilzen (*Boletus edulis*) hergestellt und genau untersucht. Die Pilze wurden erst mit Aether entfettet, dann wurde mit 90proc. Alkohol durch längeres Kochen die Trehalose extrahirt, welche allmählich krystallisirt.

Schöne, rhombische Krystalle. Schmp. 101°C. Dreht stark rechts, $(\alpha)_D = +176{\cdot}3°$ (auf $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ber.). Bei 130 bis 150° verliert sie das Krystallwasser.

Die Hydrolyse geht schwierig von statten (wie z. B. beim Milchzucker T.), am besten ist 6stündiges Kochen von 70 Grm. Trehalose mit 2 Litern 5proc. Schwefelsäure. Es entsteht hierbei nach WINTERSTEIN ausser Spuren von Natron- oder Reversionsprodukten nur Traubenzucker (Glucose, Dextrose).

Trehalose-Diacetat, $C_{12}H_{20}O_9(C_2H_3O_2)_2$, wurde von BÖNING mit Acetanhydrid erhalten. Krystallisirt aus der Auflösung in Benzol in hexagonalen Pyramiden vom Schmp. 68°.

Trehalose-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ von MAQUENNE mit Acetanhydrid und Chlorzink erhalten. Krystalle, Schmp. 97 bis 98°.

Melibiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Raffinobiose.

Ein von SCHEIBLER und MITTELMEIER (694) aus der Raffinose (Melitose) (s. u.) hergestelltes Di-Saccharid (Biose), welches auf die Weise entsteht, dass von den 3 Gruppen der Raffinosen (Dextrose, Galactose und Lävulose) die Lävulose

abgespalten wird. Dies geschieht entweder durch gelindes Erwärmen mit Salz- oder Schwefelsäure (schwache Inversion nach RISCHBIETH und TOLLENS s. Handwörterb. VI, pag. 101) oder durch Einwirkung von käuflicher Presshefe; die durch Presshefe abgeschiedene Lävulose wird gleichzeitig vergohren, die mit Säuren abgeschiedene Lävulose wird durch häufiges Auskochen des concentrirten Syrups mit absolutem Alkohol entfernt.

Die Melibiose ist amorph und stark rechtsdrehend erhalten, $(\alpha)_D = + 127°$, sie ist durch ein in heissem Wasser lösliches Osazon charakterisirt.

Beim längeren Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Melibiose hydrolytisch zu Galactose und Dextrose zerlegt. Mit gewöhnlicher Presshefe (Oberhefe) vergährt sie nicht oder nur langsam, wohl aber mit Unterhefe [BAU (695)].

Osazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Mit essigsaurem Phenylhydrazin durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade hergestellt, scheidet es sich beim Erkalten in gelbgefärbten, beim Trocknen braun werdenden Flocken aus, welche zu sehr kleinen, rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 176 bis 178°. In warmem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Chloroform, Benzol sehr schwer löslich.

Hydrazon $C_{12}H_{22}O_{10} \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, entsteht aus Melibiose, Phenylhydrazin, Alkohol und Aether. Hellgelbe, krystallinische Blättchen. Schmp. 145°. In Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether etc. nicht löslich.

Melibiose-Octacetat $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, entsteht mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Nädelchen, Schmp. 170 bis 171°. Schmeckt bitter. In Wasser wenig, in Alkohol und besonders Chloroform leichter löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 94°$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Turanose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ein der Melibiose oder der Maltose an die Seite zu stellender bis jetzt nicht krystallisirter Zucker, welchen ALEKHIN (696) aus der Melezitose (s. u.) durch theilweise Inversion als Zwischenprodukt erhalten hat. Man fällt aus der hydrolysirten Lösung der Melezitose, deren Drehungsvermögen auf 63° gesunken ist, mit starkem Alkohol die Turanose aus. Amorph, schmilzt bei 65 bis 70°, zerfliesst an der Luft, löst sich sehr leicht in Methylalkohol. Dreht rechts, reducirt 0·45 Mal so stark wie Glucose.

Natriumverbindung, $C_{12}H_{21}O_{11} \cdot Na$ entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Turanose und Natriumäthylat.

Phenylosazon, $C_{12}H_{20}O_9 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$ [MAQUENNE (697) E. FISCHER (697a)], feine, lange, gelbe Nadeln, welche sich beim Erkalten abscheiden. Schmp. 215 bis 220°, in ca. 10 Thln. heissen Wassers löslich.

Cellulosin, $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$.

Wohl besser Cellulosan oder vielmehr Cellulobiose zu nennen. Ein glänzende Krystalle bildendes Kohlenhydrat, welches nach VILLIERS (698) sich bei der Einwirkung des Buttersäure-Fermentes *(bacillus amylobacter)* auf Stärke in kleiner Menge ($3\frac{0}{0}$ der Stärke) bildet. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter (ca. 15 bis $16\frac{0}{0}$) in heissem Wasser löslich, verliert das Wasser bei 110° und krystallisirt mit Alkohol als $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + C_2H_6O + 5H_2O$. Es dreht stark rechts, $\alpha_D = + 159 \cdot 4°$ (auf wasserfreie Substanz berechnet). Es schmilzt nicht beim Erwärmen. Es gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird nicht von Phenylhydrazin gefällt. Kochen mit verdünnten Säuren wandelt es sehr langsam in Glucose um.

Vielleicht gehören auch das Arabinon, das lösliche Galacton und einige andere bis jetzt amorph erhaltene Kohlenhydrate hierher; in diesem Falle darf ihr Molekulargewicht nicht grösser als ca. 342 sein.

Polysaccharide.

Krystallisirende Polysaccharide.

Trisaccharide (Triosen s. pag. 657.)

Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (Handwörterb. VI, pag. 101).

Melitose, Raffinotriose, Melitriose.

Die obige, von SCHEIBLER aufgestellte Formel ist durch endosmotische Versuche von DE VRIES (699), durch kryoskopische Versuche von TOLLENS und MAYER (700) und BROWN und MORRIS (701), und durch den von TOLLENS HÄDICKE und GANS (s. u.) gelieferten Nachweis, dass 3 Glycosen bei der Hydrolyse aus Raffinose entstehen, bestätigt worden.

Die Meinung BERTHELOT's, dass in der Eucalyptus-Masse die Raffinose nicht als solche, sondern in Verbindung mit Eucalyn vorhanden sei, und dass hiervon die Differenzen der Eigenschaften von Raffinose und der ursprünglichen Melitose rühren, weist SCHEIBLER (701) zurück, indem er glaubt, dass das Eucalyn einfach als Verunreinigung und Inversionsprodukt, vielleicht Melibiose, zu betrachten sei.

Die Raffinose kommt in grösseren Mengen in die Restmelasse der Zuckerfabriken, indem sich die nach v. LIPPMANN (703) in den Rüben ursprünglich vorhanden gewesenen kleinen Mengen Raffinose [cr. 0·005ₒ der Rüben, s. a. DELTEUR (704)] während der Verarbeitung des Rübensaftes durch fortwährendes Uebergehen in die Abläufe vom Zucker concentriren. Eine Neubildung durch Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker ist ausgeschlossen, wie u. A. von BEYTHIEN, PARCUS und TOLLENS (705) bewiesen ist.

Raffinose kommt nach HERZFELD (706), CECH (707) u. A. besonders im Saft von nicht normalen Rüben vor. Ferner findet sich Raffinose nach PASSMORE (708) in der Manna von Eucalyptus-Gummi; nach E. SCHULZE und FRANKFURT (709) im Keim des Weizenkorns [s. a. RICHARDSON und CRAMPTON (710)]. Siehe über Raffinose, ihr Vorkommen und die Rolle, welche sie in der Zuckerindustrie spielt, bei HERZFELD (711).

Darstellung [Handwörterbuch VI, pag. 101].

LINDET (712) hat Raffinose aus vorher mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Baryt gereinigter Rübenmelasse durch systematisches Behandeln mit Methylalkohol und Aethylalkohol gewonnen, und er giebt an, dass Raffinose durch Kalk und Alkohol leichter als Rohrzucker gefällt und auf diese Weise concentrirt werden kann.

WEISBERG (713) hat Raffinose aus Zuckerkalk vom Ausscheidungsverfahren gewonnen, indem er den Zucker aus obigem Saccharate systematisch mit Methylalkohol extrahirte.

Die specifische Drehung der Raffinose fanden SCHULZE und FRANKFURT (714) zu + 105·5°, KANONNIKOFF (715) fand + 118·04°.

Raffinoseanhydrid bindet nach BERTHELOT und MATIGNON (716) beim Lösen in Wasser weniger Wärme als das Hydrat, weil bei der hierbei stattfindenden Hydratbildung Wärme entsteht.

Raffinose schmeckt weniger süss als Rohrzucker.

Raffinose löst sich in Methylalkohol viel leichter als Rohrzucker. 100 Cbcm. absoluter Methylalkohol lösen nach SCHEIBLER (717) 9·5 Grm. Raffinose gegen 0·4 Grm. Rohrzucker. Aethylalkohol verhält sich entgegengesetzt, indem er nach LINDET sehr viel mehr Zucker als Raffinose löst.

Das Normalgewicht (13·024 Grm.) krystallisirter Raffinose bringt, zu 100 Cbcm. gelöst, im 200 Millim. Rohr eine Ablenkung von 157·15 Scalentheilen

der deutschen Quarzkeil-Polarisationsapparate hervor, nach der Inversion ist diese auf 80·53 Scalentheile gesunken (718).

Ammoniakalischer Bleiessig fällt aus Raffinose-Melasse Niederschläge, welche reicher an Raffinose sind als die ursprüngliche Melasse [KOYDL (719)].

Die Raffinose enthält nach HÄDICKE, GANS und TOLLENS (720, 721) 3 Glycosen, und zwar je 1 Mol. Dextrose, (Glucose), Galactose, Lävulose, (Fructose), denn sie giebt mit Salpetersäure sowohl Schleimsäure (22$\frac{6}{8}$) als auch Zuckersäure (720), und es lässt sich ein fast wie Lävulose linksdrehender Zucker (721) daraus abscheiden. Bei kurzem Erwärmen mit Säure wird Lävulose daraus abgespalten, indem nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (722) Melibiose entsteht und indem die specifische Drehung auf + 53·5° herabgeht [schwache Inversion (721)]. [LINDET (723) findet 53°]. Bei längerem Erhitzen wird auch die Melibiose in Dextrose und Galactose zerlegt, von welchen die letztere krystallisirt.

$$\underset{\text{Raffinose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$\underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Der früher vorhandene Widerspruch über die Vergährung der Raffinose (nach BERTHELOT sollte sie nur sehr unvollständig mit Hefe vergähren, nach RICHBIETH und TOLLENS dagegen vollständig) ist aufgeklärt worden. Mit guter, kräftiger, untergähriger Bierhefe vergährt sie nach BERTHELOT (725) und LOISEAU (726) in der That vollständig, mit obergähriger Presshefe dagegen nur zu ca. $\frac{1}{3}$, indem $\frac{2}{3}$ zurückbleiben (als SCHEIBLER's Melibiose s. d.), und dies bestätigt BAU (727).

Ueber das Reductionsvermögen der invertirten Raffinose gegen FEHLING'sche Lösung s. HERZFELD (724).

Verbindungen mit Basen.

Mono-Baryt-Raffinosat $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot BaO$ [BEYTHIEN und TOLLENS (728)] und

Di-Baryt-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 2BaO$ (728). Durch Mischen von Alkohol, Raffinoselösung und verschiedenen Mengen Baryt entstehen Niederschläge von annähernd obiger Zusammensetzung.

Di-Strontian-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 2SrO + H_2O$ (728), [BURCKHARDT (729)] Entsteht aus Raffinose mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht krystallisirten Strontians und Wassers beim Kochen im Salzbade oder aber auf Zusatz von Alkohol. Körnig.

Mono- oder Tri-Strontian-Raffinosat war nicht zu erhalten. Die Fällung von Raffinose mit Strontian findet etwas schwieriger als diejenige des Rohrzuckers statt.

Tri-Kalk-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 3CaO + 3H_2O$. Aus Lösungen von Kalk in Raffinoselösung durch Erhitzen oder durch Alkohol fällbar, und zwar nach LINDET (730) leichter als Rohrzucker.

Raffinose in Lösung löst ca. 1 Mol. Kalk, diese Lösung trübt sich nicht beim Kochen; mit steigender Concentration wird mehr Kalk aufgenommen (731).

Tri-Bleioxyd-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 3PbO$. Aus Raffinoselösung mit Bleiessig und Alkohol (732) oder mit ammoniakalischem Bleiessig als Niederschlag zu erhalten. Dies geschieht selbst in grosser Verdünnung, besonders wenn zugleich erwärmt wird. Gegenwart von viel Rohrzucker hindert die Fällung mit Bleiessig und Alkohol. Bleioxyd soll Raffinose ausfällen (732).

Mono-Natrium-Raffinosat, $C_{18}H_{31}O_{16}\cdot Na$ (728) und

Di-Natrium-Raffinosat, $C_{18}H_{30}O_{16}\cdot Na_2 + H_2O$, entstehen aus Raffinoselösungen mit Lösungen von Natrium in Alkohol. Man fällt sie mit absolutem Alkohol aus, und zerreibt

mit Aether. Auch bei sehr grossem Ueberschuss an Natrium entsteht nur Di-Natrium-Raffinosat.

Alle Raffinosate werden durch Kohlensäure zerlegt.

Raffinose-Undecacetat, $C_{18}H_{21}O_5(C_2H_3O_2)_{11}$, entsteht nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (733) mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Krystallinisch. In Wasser schwer, in Alkohol, Chloroform etc. leichter löslich. Schmp. 99 bis 101°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 92{\cdot}2°$.

Qualitative Reactionen der Raffinose.

Zur Entdeckung der Raffinose in organischen Substanzen prüft man zuerst auf Dextrose mit der Zuckersäure-Reaction, auf Lävulose mit der Resorcin-Reaction, auf Galactose mit der Schleimsäure-Reaction und sucht dann Raffinose in Substanz herzustellen. Man benutzt hierzu die Fällbarkeit mit Strontian, besonders in alkoholischer Lösung, und die gegenüber dem Rohrzucker leichtere Löslichkeit in Methylalkohol, und strebt die Bildung von Krystallen, deren optische Eigenschaften man untersucht, an. SCHULZE und FRANKFURT (734) kochten das mit Strontian gefällte, von Strontian wieder befreite Gemenge von Rohrzucker und Raffinose wiederholt mit Alkohol aus, wodurch der Rohrzucker entfernt und ein zum Krystallisiren zu bringender Rückstand erhalten wurde; s. a. oben.

Quantitative Bestimmung der Raffinose.

Diese kommt besonders bei Untersuchung gewisser Rohzucker und Nachprodukte in Betracht. Man benutzt besonders die CREYDT-HERZFELD'sche Methode der Inversion, welche beim Rohrzucker beschrieben ist. Ferner ist hier von CREYDT die quantitative Bestimmung der beim Oxydiren mit Salpetersäure gelieferten Schleimsäure empfohlen, und endlich ist eine von GUNNING (735) gegebene Methode, welche sich auf direkte und Inversionspolarisation in Flüssigkeiten gründet, welche man aus den betr. Zuckern durch Ausziehen mit Methylalkohol gewinnt, anzuführen. Siehe auch SCHEIBLER's Vorschläge (736), sowie Formeln von WERTMANN (737), welche Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose berücksichtigen.

Zur quantitativen Bestimmung der Raffinose im Gemenge mit Dextrose, Lävulose, Maltose etc., wie es in Bierwürze und ähnlichen Flüssigkeiten vorkommen kann, benutzt BAU (727) den Umstand, dass Raffinose wohl mit Unterhefe vollständig vergährt, mit Oberhefe dagegen nur in Melibiose und Lävulose gespalten wird, von denen die Lävulose vergährt, die Melibiose dagegen sich nicht mit Oberhefe verändert; da die beigemengten Zuckerarten (Dextrose, Maltose etc.) ebenfalls vergähren, so ist, wenn man Bierwürze mit Oberhefe vergähren lässt, bei Abwesenheit von Raffinose nach BAU (727) die Vergährung vollständig, bei Anwesenheit von Raffinose dagegen nicht. Unterhefe vollendet dann die Gährung, und diese zweite Gährung liefert ein Maass für die vorhanden gewesene Raffinose. Es ist hier zu bemerken, dass BAU in Bierwürze keine oder richtiger fast keine Raffinose gefunden hat. Ferner aber ist zu fragen, wie sich Isomaltose und auch Galactose, welche bekanntlich schwer vergähren, hierbei verhalten (TOLLENS).

Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ (Handwörterb. VI, pag. 100).

Melezitose wurde von ALEKHIN (738) aus Terenshabin oder Taraudjabin, d. h. persischer Manna, hergestellt und untersucht und in neuester Zeit von MAQUENNE (739) bis zu 40§ in dem sogen. Honigthau der Linden gefunden, aus welchem sie allmählich krystallisirt, wenn man vorher eine Gummisubstanz mit Alkohol entfernt. Vielleicht wird sie zuweilen aus dem Honigthau von den Bienen in den Honig übertragen. Wenigstens deuten hierauf Beob-

achtungen über rechtsdrehende, nicht vergährende Substanzen [v. RAUMER (740)] einzelner Honigsorten. [Es ist mir nicht gelungen, hochdrehende krystallisirte Zuckerarten aus einer Honigsorte des trocknen Sommers 1893 zu gewinnen (TOLLENS)]. Man stellt sie aus der obigen Manna durch Extrahiren mit Wasser und Reinigen der rohen Krystalle mit Alkohol her. Wasserfrei erhält man sie durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.

Wasserhaltige Melezitose bildet rhombische (738) Prismen, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 83 + 0\cdot07014\,p + 88\cdot6°$ (739). 100 Thle. wässriger Lösung von 17·4° halten 26·8 Thle. wasserfreier Melezitose.

Wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147 bis 148°. Spec. Gew. 1·54. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verhält sich Melezitose wie Raffinose, d. h. es entsteht zuerst geringere Drehungsverminderung und Bildung eines Gemenges von einem Zwischenprodukt (Turanose, s. o.) und Glucose, welches Gemenge $(\alpha)_D = + 63°$ besitzt, und nachher findet man ausschliesslich Glucose (Dextrose).

Melezitose-Undecacetat, $C_{18}H_{21}O_5(C_2H_3O_2)_{11}$. Prismen. Schmp. 170°. Spec. Gew. 1·32, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; auch ein Octacetat ist angegeben.

Stachyose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$.

Von E. SCHULZE und v. PLANTA (741) aus den Knollen von *Stachys tuberifera* abgeschiedenes krystallisirtes Polysaccharid. Die grössere Formel passt besser zu den Umsetzungen der Stachyose, die kleinere wird durch eine (vorläufige) kryoskopische Prüfung wahrscheinlich gemacht.

Der aus den zerriebenen Stachysknollen gepresste Saft wird mit Bleiessig und Mercurinitrat gereinigt, mit Schwefelwasserstoff von Metall befreit, mit Ammoniak neutralisirt, eingedampft, mit Alkohol gefällt, die Fällung wird mit Phosphorwolframsäure weiter gereinigt, dann wird mit Baryt und Kohlensäure behandelt Alkohol scheidet erst amorphe Stachyose aus, diese aber wird durch allmähliche Abscheidung aus einer mit Alkohol versetzten wässrigen Lösung krystallinisch, oder auch durch Kochen mit Alkohol und langsame Abscheidung.

Harte, tafelförmige Krystalle [s. SCHALL (741)]. In Wasser sehr leicht löslich. Geschmack schwach süsslich. Reducirt nicht direkt, wohl aber nach Inversion FEHLING'sche Lösung. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 148\cdot5°$ für wasserfreie Substanz. Das Krystallwasser (9·67 %) geht sehr langsam und theilweise über Schwefelsäure, schnell bei 103° fort.

Bleiessig giebt keinen Niederschlag, aber Bleiessig mit Ammoniak oder Alkohol fällt, Strontium- oder Bariumhydroxyd fällen nicht.

Salpetersäure liefert 37·3 % Schleimsäure, und hiernach besteht die Hälfte der Stachyose aus Galactose.

Resorcin und Salzsäure geben die rothe Lävulose-Reaction.

Bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure liefert Stachyose, neben viel Galactose, etwas Lävulose, und ferner eine mit Salpetersäure Zuckersäure gebende Glycose, also wohl Dextrose. Mannose und Pentosen entstehen nicht.

Nach zweistündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure war die Drehung auf die Hälfte, nach vierstündigem Erhitzen auf $\frac{1}{3}$ gefunden. Die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ würde 3 Mol. Galactose neben 1 Mol. Lävulose und 2 Mol.

Dextrose oder aber vielleicht neben 2 Mol. Lävulose und 1 Mol. Dextrose liefern.

Polysaccharide.

Kohlenhydrate, welche nicht oder schwerer krystallisiren als die bisher betrachteten, und welchen eine höhere Formel als 3 oder 6 mal die Glucosegruppe zukommt.

Sie leiten sich von den Glycosen nach der allgemeinen Formel $nC_6H_{12}O_6 - mH_2O$ ab, oder auch (für die betreffenden Pentosenderivate) nach $nC_5H_{10}O_5 - mH_2O$, und vielfach ist $m = n$.

Oft ist die Formel $nC_6H_{10}O_5$ oder $nC_5H_8O_4$, in anderen Fällen ist sie wahrscheinlicher $nC_{12}H_{22}O_{11}$ oder dergl., und es ist häufig schwer, zu entscheiden, welches die Formel ist, weil manche Substanzen entweder bei 100 oder 120° nicht alles hygroskopische oder lose gebundene Wasser abgeben oder aber bei 100 oder 120° schon Wasserstoff und Sauerstoff aus ihrer Substanz verlieren und sich somit schon unter scheinbarem Verlust von Wasser zersetzen.

Alle liefern bei der Hydrolyse eine oder mehrere Glycosen, seien es Pentosen, Hexosen oder vielleicht noch andere. Als Zwischenprodukte, welche vor den Glycosen entstehen, sind in manchen Fällen Di-Saccharide oder Biosen aufgefunden worden.

Die Polysaccharide sind entweder in heissem und kaltem Wasser sehr leicht löslich, wie z. B. die Gummiarten, oder auch in heissem Wasser schwer und nicht ganz vollständig löslich wie z. B. die Stärke, oder aber nur in verdünnter Natronlauge löslich, wie z. B. Dextran, einige der Galactane, ferner finden sich die sogar in stärkerer Natronlauge schwer oder auch kaum löslichen Para-Glycosane oder die Hemicellulosen, und zahlreiche Uebergänge zwischen diesen Gruppen sind zu bemerken.

Zu diesen Stoffen gehören auch die sogen. Pflanzenschleime, d. h. die amorphen, in Wasser theils nur ungeheuer quellenden und gallertartige Flüssigkeiten liefernden, theils sich zu zähen, schleimigen Flüssigkeiten lösenden Stoffe gleicher Zusammensetzung, ferner wohl auch die sehr ähnliche Eigenschaften besitzenden sogen. »Pectinstoffe« (wenigstens theilweise, s. u.).

Da alle diese Stoffe bei der Hydrolyse eine oder mehrere Glycosen, seien es Pentosen, Hexosen oder vielleicht noch andere, liefern, kann man sie als »Glycosane« (oder Glycane) d. h. Glycosen-Anhydride zusammenfassen.

Die einzelnen Glycosane werden, wenn es möglich ist, nach den durch hydrolytische Spaltung aus ihnen entstehenden Glycosen benannt und classificirt; so liefern

die Pentosane . . . . die Pentosen,

ferner

die Glucosane (oder Glucane) . . die Glucose
die Galactane . . . . die Galactose
die Mannane (oder Mannosane) . die Mannose,

und letztere drei Glucosane mögen collectiv Hexosane genannt werden. (Wegen der leicht möglichen Verwechselung mit den Kohlenwasserstoffen C_5H_{12} und C_6H_{14} dürfen die kürzeren Namen Pentan und Hexan hier nicht gebraucht werden.)

Vielfach störend ist bei dieser Eintheilung der Umstand, dass sehr häufig nicht eine sondern mehrere Glycosen zugleich entstehen, sei es, weil die

betreffende Substanz gemengter Natur ist, oder weil ihr Molekül aus Gruppen verschiedener Art zusammengesetzt ist.

Nach Analogie mit der bei Galactan und bei den Pectinstoffen eingeführten Bezeichnung mögen die schwerer löslichen Stoffe, falls ein anderer gebräuchlicherer Name fehlt, mit der Vorsilbe Para-, die leichter löslichen mit Meta- versehen, und die in Wasser ganz leicht löslichen Stoffe ohne Vorsilbe aufgeführt werden.

Die schwerer löslichen, mit Cellulose zugleich vorkommenden Stoffe dieser Kategorie werden von E. SCHULZE auch collectiv mit dem Namen Hemicellulose bezeichnet, welcher andeuten soll, dass sie sich der Cellulose in ihren Eigenschaften nähern (s. Cellulose), so z. B. das Seminin oder Para-Mannan aus Steinnüssen.

Pentosane, $(C_5H_8O_4)_n$ oder ähnliche Formeln.

Poly-Saccharide oder Glycosane, welche Pentosen liefern.

Die Pentosane verhalten sich zu den Pentosen so, wie Stärke, die Gummiarten, Inulin etc. zu den Hexosen, d. h. sie gehen unter Aufnahme von Wasser (hydrolytisch) in die Pentosen über.

Wie bis jetzt die beiden Pentosen der Natur, Arabinose und Xylose, bekannt sind, so kennt man auch 2 Pentosane, aus welchen die genannten Pentosen entstehen.

Diese Pentosane sind entweder für sich oder aber in Verbindung oder im Gemenge mit den analogen Hexosanen in der Natur vorhanden, und so nimmt u. a. O'SULLIVAN solche complicirte Verbindungen in den Gummiarten an (s. u.).

Araban.

Metaraban.

Metaraban nennen STEIGER und SCHULZE (742) die Muttersubstanz der Arabinose, welche beim Kochen mit verdünnter Säure Arabinose und mit concentrirterer Säure Furfurol liefert. Es ist noch nicht von der Cellulose isolirt worden, weil es sich in Alkalilauge nicht löst. Es gehört zu den Hemi-Cellulosen. Man muss dies Metaraban in allen Substanzen annehmen, welche hydrolytisch Arabinose liefern.

Das Metaraban steht jedenfalls der Arabinsäure oder Metapectinsäure nahe, und es leiten beide Produkte sich von der Arabinose nach der Gleichung

$$nC_5H_{10}O_5 - mH_2O$$

ab. Wenn n und m = 1, erhält man $C_5H_8O_4$, wenn n = 2 und m = 1, erhält man $C_{10}H_{18}O_9$ (Arabinsäure?).

Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$.

Wohl nach der gewöhnlichen Bezeichnung Arabinan oder auch Arabiose zu nennen. Vielleicht ist es das Araban E. SCHULZE's.

Gedda-Säure (*geddic acid*) (s. u.) liefert nach O'SULLIVAN (743) bei $\frac{1}{2}$stündigem Kochen mit sehr verdünnter (ca. $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}\frac{0}{0}$) Schwefelsäure Arabinon von der obigen kryoskopisch controlirten Formel. Es wird durch Behandeln mit Amylalkohol u. s. w. gereinigt. Amorph, sehr löslich in Wasser, nicht in Alkohol, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 198·8°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung 0·58 Mal so stark wie Dextrose. Liefert hydrolytisch Arabinose und verhält sich zu letzterer wie Maltose zu Dextrose.

Xylan (Handwörterb. VI., pag. 137).

Holzgummi.

Man erhält es durch Extrahiren von Holzsägespähnen, welche vorher mit verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser von anderen Stoffen möglichst befreit sind, mittelst Natronlauge, und zwar scheint es qualitativ nicht von Belang zu sein, ob man 2proc. oder 10proc. Natronlauge anwendet, indem z. B. dies von DRAGENDORFF mit 1proc. Natronlauge erhaltene Produkt, die sogen. Metaarabinsäure, sich recht wenig von dem mit 5proc. Natronlauge erhaltenen Holzgummi unterscheidet [WHEELER und TOLLENS (744)]. Man digerirt die gereinigten Sägespähne 24 bis 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit 5proc. Natronlauge und fällt die abgepresste, geklärte Flüssigkeit mit Alkohol aus. Das gefällte Holzgummi wird durch Digestion mit Salzsäure und Alkohol und wiederholtes Extrahiren mit Alkohol und zuletzt Aether, sowie Trocknen über Schwefelsäure rein und trocken erhalten. Weniger gut und vortheilhaft erhält man es mit Kalkmilch [FLINT und TOLLENS (745)] aus Holz.

Buchenholz liefert durch Ausziehen mit 5proc. Natronlauge, Fällen mit Alkohol u. s. w. nach WHEELER und TOLLENS 5 bis 6 % Holzgummi. ALLEN und TOLLENS (746) erhielten aus Kirschbaumholz 12·4 % Holzgummi, aus Luffa (*Luffa cylindrica*) 5·7 % Gummi. Aus japanischen Holzarten erhielten LOEW und OKAMURA (746a) durch Ausziehen mit 5 proc. Natronlauge und Fällen mit Alkohol verschiedene Mengen Holzgummi, welche von 0·96 % bei einer Abies-Art bis zu 19·7 % bei *Fagus Sieboldi* anstiegen. Auch Stroh liefert Holzgummi, so erhielten ALLEN und TOLLENS 11·4 % des Weizenstrohs an Holzgummi. Fichtenholz sowie Jute lieferten wenig Holzgummi.

[Auch Baumwolle hält eine kleine Menge Holzgummi [LINK und VOSWINKEL (747)]. Letzteres wirkt, wenn mit Sublimat getränkte Verband-Baumwolle aufbewahrt wird, auf das Quecksilberchlorid ein und bildet Quecksilber und Chlor haltende Verbindungen.]

S. ferner die bei Xylose angeführten Materialien.

Das so erhaltene Holzgummi ist wahrscheinlich zum grössten Theil $C_5H_8O_4$, doch ist es wohl kaum ganz frei von Kohlenhydraten der Formel $C_6H_{10}O_5$ zu gewinnen. Es löst sich wenig in Wasser, leichter in verdünnter Natronlauge, doch ist die Lösung trübe (WHEELER, ALLEN, TOLLENS). Es dreht stets links; $(\alpha)_D$ meist -70 bis 85°. Es liefert bei der Hydrolyse wie mit verdünnter Schwefelsäure, auch nach COUNCLER (749) mit verdünnter Salzsäure Xylose. Es giebt die Pentosenreaction beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure und giebt viel Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure [GÜNTHER (748), FLINT (745) und TOLLENS], doch nicht ganz soviel (bis 48 %), wie entstehen müsste, wenn es nur Pentosan wäre.

Xylan-Monoacetat, $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_3O_2$, entsteht nach BADER (749a) mit Acetylchlorid. Amorphes Pulver.

Xylan-Diacetat, $C_5H_6O_2 \cdot (C_2H_3O_2)_2$, entsteht mit Essigsäure-Anhydrid bei 140 bis 150°. Amorphes Pulver. Triacetat wurde nicht erhalten.

Xylan-Monobenzoat, $C_5H_7O_3 \cdot C_7H_5O_2$, entsteht mit Benzoylchlorür und Natron. Amorph.

Xylan-Nitrate entstehen mit concentrirter Salpetersäure und werden mit Wassser gefällt. Amorph. Verpuffend.

Pentosan, im Allgemeinen.

Ueber die in Pflanzenblättern, in keimenden Samen u. s. w. enthaltenen z. Thl. sehr kleinen Mengen Pentosen oder Pentosan hat DE CHALMOT (750) grössere Untersuchungen angestellt, in welchen er die durch die Destillation mit Salz säure entstandenen sehr kleinen Mengen Furfurol colorimetrisch bestimmte.

DE CHALMOT (750a) hat diese Untersuchungen auf viele andere Hölzer, Blätter etc. ausgedehnt und bestätigt, dass, je älter die Organe werden, desto grösser ihr Pentosan-Gehalt ist (z. B. junge Blätter der Rotheiche enthielten 5·29 %, zu gleicher Zeit gepflückte ältere Blätter derselben Sträucher 9·77 %); bei einer grossen Zahl verschiedener Holzarten wuchs der Gehalt an Pentosan von 6 bis 8 % der Coniferen bis zu 21 bis 24·6 % anderer Familien. Holz der jüngeren Jahresringe hält meistens unbedeutend mehr Pentosan als Holz der älteren Jahresringe. In verfaultem Holz ist etwas weniger Pentosan als in gesundem. Selbst in sehr zersetzten organischen Stoffen, so im Humus des Erdbodens ist stets noch Pentosan vorhanden, denn beim Destilliren verschiedener Bodenarten mit Salzsäure erhielt DE CHALMOT stets noch Furfurol.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass nicht nur im Holz, aus welchem eine gewisse Menge Xylan (Holzgummi) zu gewinnen ist, sondern auch in der Holzfaser, welche aus verschiedenen Materialien durch Einwirkung z. B. von F. SCHULZE's Reagens (chlorsaures Kali und Salpetersäure) oder HOFFMEISTER's Reagens (chlorsaures Kali und Salzsäure) gewonnen sind, fast stets noch Substanzen vorhanden sind, welche beim Betupfen oder Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure die Rothfärbung dieser Stoffe veranlassen und beim Destilliren mit Salzsäure die Bildung von Furfurol bewirken.

So erhielt z. B. E. SCHULZE (751) aus

Lupinenschalen-Cellulose	6·83 %	Furfurol
Roggenstroh-Cellulose	3·55 %	„
Rothklee-Cellulose	3·83 %	„
Tannenholz-Cellulose	2·19 %	„

Man muss diese Stoffe zu den Hemicellulosen rechnen, (s. bei Cellulose), und die Annahme machen, dass sie sehr fest mit der Cellulose verbunden sind. CROSS und BERAN halten sie für Oxycellulose (s. d.).

STONE (752) und auch JONES haben die Verdaulichkeit der Pentosane (d. h. der Muttersubstanzen, aus welchen Arabinose und Xylose entstehen), durch zahlreiche Versuche bestimmt und nachgewiesen, dass 48 bis 90 % der in vegetabilischem Futtermaterial enthaltenen Pentosane in den Faeces nicht wieder erscheinen.

Darüber, ob die Pentosane in der Ernährung von Menschen und Thieren dieselbe Rolle spielen wie die Hexa-Kohlenhydrate (die Hexosane) oder nicht, ist noch keine völlige Klarheit vorhanden. Weil Arabinose und Xylose z. Thl. als solche in den Harn übergehen und Spuren von Pentosen auch nach dem Genuss von Pentosan haltenden Stoffen im Harn gefunden sind, sollte man denken, dass die Pentosen weniger werth seien als Stärke u. s. w., doch wird der Unterschied ein mässiger sein, weil der grössere Theil der in der Verdauung aufgenommenen Pentosane im Körper zu verbleiben und der Athmung oder der Assimilirung zu verfallen scheint. Wenn die Pentosane wie im Holz und in manchen Futtermitteln schwer verdaulich sind, haben sie natürlich wenig Werth. Ueber die Bestimmung s. Arabinose und Xylose.

Hexosane, $nC_6H_{10}O_5$ oder ähnliche Formeln.

Poly-Saccharide oder Glycosane, welche Hexosen liefern.

Glucosane (oder Glucane).

Stärke (s. Handwörterb. VI, pag. 103) und ihre Umwandlungsprodukte.

BROWN und MORRIS (753) schreiben der Stärke eine sehr grosse Formel zu, und zwar geben sie der löslichen Stärke, welche sie für verschieden von dem Amylodextrin erklären, die Formel $5(C_{12}O_{20}O_{10})_{20} = C_{1200}H_{2000}O_{1000}$ mit dem Mol.-Gew. 32400 (s. pag. 644).

Die lösliche Stärke wird nach BROWN und MORRIS durch Diastase gespalten, indem eine Gruppe $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ als schwer zersetzliches Dextrin bleibt, die anderen 4 Gruppen (Amylıne) dagegen in verschiedene Dextrine und schliesslich Maltose umgewandelt werden.

In der Stärke sind jedenfalls die Einzelgruppen (Isomaltose oder Maltose) unter einander unter Verlust von Wasser so verbunden, dass keine Aldehydgruppe, CHO, übrig bleibt, weil Stärke weder Reduction mit FEHLING'scher Lösung noch sonst eine Eigenschaft der Glycosen zeigt (s. Dextrin).

Von den zahlreichen Angaben über das Vorkommen von Stärke in den verschiedensten Vegetabilien können nur wenige Beispiele angegeben werden.

In der Trockensubstanz der süssen Cassava-Wurzel von Florida hat WILEY (754) 71·8§ Stärke gefunden.

In unreifen Aepfeln kommen nach MACH und PORTELE (755) meist Spuren von Stärke vor, ebenso nach KULISCH (756).

Ueber die Bildung von Stärke bei Ausschluss von Kohlensäure in von der Pflanze entfernten Blättern, welche in Lösungen verschiedener Stoffe sich befanden, ist mehrfach gearbeitet worden. So wies SAPOSCHNIKOFF (757) Stärkebildung nach, wenn die Blätter in Rohrzuckerlösung gelegt waren, und BOKORNY beobachtete, dass in Algen, welche sich in Lösungen von Methylal befanden, Stärke gebildet wurde, sowie weiter, dass Spirogyra in Lösungen von Natrium-Oxymethylsulfonat grosse Mengen Stärke bildet (759).

Uebrigens ist von BÖHM (760) in Abrede gestellt worden, dass in diesen Fällen die so vielfach, und zwar zuerst von ihm selbst, beobachtete Stärke wirklich aus dem Rohrzucker etc. stammt, und die Meinung aufgestellt, sie bilde sich aus anderen, schon in dem Blatte selbst vorhandenen Stoffen.

Die Stärke der Blätter bildet stets nur einen Theil der überhaupt durch Assimilation entstandenen Kohlenhydrate, z. B. war [BROWN und MORRIS (761)] in Blättchen von *Helianthus annuus* auf 12 Grm. assimilirte Stofte nur 1·4 Grm. Stärke vorhanden, und BROWN und MORRIS vergleichen diese Stärkeablagerung der Blätter mit der Speicherung von Glycogen in der Leber der Thiere. Stärke und Glycogen werden gespeichert, wenn mehr derselben vorhanden ist, als der Organismus momentan braucht, und sie werden von den betreffenden Fermenten stetig wieder angegriffen.

Industrielle Herstellung der Stärke.

Eine sehr vollständige Beschreibung der Verfahren zur Herstellung von Stärke aus Mais hat BRÖSSLER (763a) gegeben. Maiskörner werden in schweflige Säure haltendem Wasser eingeweicht, nach einigen Tagen zerquetscht oder gemahlen, die Stärke mit Wasser und mit Hilfe von Sieben von den Hülsen und Keimen getrennt, durch weiteres Einweichen in schweflige Säure oder auch wenig Kali haltendem Wasser und Absitzen von Eiweissstoffen oder Centrifugiren schliesslich getrocknet.

Eigenschaften der Stärke.

Ueber die Formen von Reis- und Buchweizenstärke und die Unterscheidung dieser Stärkearten berichtet HANAUSEK (762); die Körnchen der Reisstärke sind klein (6 μ) mit scharfspitzigen Ecken.

In käuflicher Stärke ist nach MYLIUS (763) zuweilen etwas Cholesterin enthalten.

Das spec. Gew. der bei 100° getrockneten Weizenstärke fand RODEWALD (764) zu 1·49 resp. 1·51. Die spec. Wärme ist = 0·373. 100 Thle. bei 100° getrockneter Weizenstärke nehmen an feuchter Luft 32·6 Thle. Wasser auf, wobei Wärme entwickelt wird. Die hierbei stattfindenden Vorgänge sind von RODEWALD genau untersucht.

Zersetzungen und Umwandlungsprodukte der Stärke.

Haltbare Stärkelösung kann man sich zu analytischen Zwecken durch Kochen von Stärke mit Wasser und Zusetzen von Glycerin, Kochsalz, Chlorzink, Chlorcalcium, Salicylsäure herstellen. GASTINE (765) mischt 5 Grm. Kartoffelstärke und 0·01 Grm. Quecksilberjodid mit etwas Wasser und giesst die Mischung in 1 Liter kochendes Wasser.

LINTNER JR. (766) giebt an, dass Kartoffelstärke plötzlich bei 62 bis 64°, Getreidestärke dagegen allmählich erst bei sich bis zu 80 bis 85° erhebender Temperatur Kleister giebt, und dass Kartoffelstärkekleister durchscheinender als Getreidestärkekleister ist. Von Diastase wird unverkleisterte Getreidestärke bei niedrigerer Temperatur, unverkleisterte Kartoffelstärke dagegen erst bei höherer Temperatur angegriffen.

Nach WITTMACK (767) wird Roggenstärke bei 62·5° C. verkleistert, Weizenstärke dagegen nicht.

In 14 bis 20proc. Lösungen von Rhodankalium schwillt nach MEUSEL (768) Stärke schnell zu einem fast klaren und durchsichtigen Kleister auf.

Beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin auf hohe Temperatur entstehen nach ZULKOWSKY (769) verschiedene in Alkohol z. Thl. lösliche, z. Thl. unlösliche Stoffe, welche schwer zu reinigen sind.

Kaliumpermanganat bildet nach LINTNER (770) aus Stärke amorphe, gummiartige Dextrinsäuren, welche rechts drehen, kaum reducirend wirken, durch Jod violett, roth, bräunlich oder gar nicht gefärbt und durch Bleiessig gefällt werden.

Auch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt nach VON ASBOTH (771) die Stärke und liefert verschiedene unkrystallisirbare Produkte.

Mit Chromsäure liefert Stärke nach CROSS, BEVAN und BEADLE (772) Produkte, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

Erhitzt man nach A. PETIT (773) 4 Thle. Stärke mit 5 Thln. Salpetersäure sehr vorsichtig, so entstehen amorphe Produkte, welche z. Thl. in Alkohol, z. Thl. in Wasser löslich sind, z. Thl. säureartigen Charakter haben und amorphe Salze bilden. Die Zusammensetzung soll $C_6H_6O_5$ oder $C_5H_8O_6$ sein, diejenige der Salze z. B. $(C_5H_5O_5)_2Ba$. Auch Verbindungen mit Phenylhydrazin werden beschrieben. Die Substanz dreht stark rechts, $(\alpha)j = +152{\cdot}8°$, und reducirt FEHLING'sche Lösung.

Umwandlung der Stärke mit Säuren.

Nach WOHL (774) geht beim Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ bis 1 $\frac{0}{0}$) die Verzuckerung schnell bis zu einem bestimmten Grade, dann nimmt die Polarisation langsam etwas zu, die Reductionsfähigkeit dagegen ab, und dies wird durch Entstehung von dextrinartigen Substanzen aus schon gebildeter Dextrose erklärt, d. h. durch »Reversion«. Die so neu gebildeten sogen. Dextrine sind schwerer durch Säuren umzuwandeln als die eigentlichen, unmittelbar aus Stärke gebildeten Dextrine.

Solche Reversionsprodukte sind nach WOHL auch in dem mittelst wenig Salpetersäure und Erhitzen hergestellten Dextrin enthalten.

Bei den Verzuckerungen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure entstehen meist ausser Dextrose noch andere Stoffe, welche nicht oder schwer gährungsfähig sind und bei der Gährung der betreffenden Lösung zurück-

bleiben. Aus diesen war (s. pag. 674) das Gallisin isolirt worden. Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (775) sind diese Stoffe keine Zwischenprodukte zwischen Stärke und Maltose oder Dextrose, sondern sie sind aus der gebildeten Dextrose durch nachherige Einwirkung der Säure entstanden und z. Thl. mit der Isomaltose (s. d.) identisch.

Das Gallisin (Handwörterb. VI, pag. 119) wäre also als selbstständige Verbindung zu streichen.

Stärke oder direkt Getreide kann man nach BERGÉ (776) auch durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 110 bis 120° oder auch 145° verzuckern. Siehe auch KOPP (777).

Bei der Umwandlung von Stärke mit Säuren will FLOURENS (778) nur ein Dextrin und nur Glucose (keine Maltose) gefunden haben.

LINTNER und DÜLL (779) fanden, dass bei der Umwandlung der Stärke mit Oxalsäure

Amylodextrin } s. Umwandlung mit Malz,
Erythrodextrin }
Erythrodextrin IIα, $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 + H_2O$, $(\alpha)_D = 194°$,
Erythrodextrin IIβ,
Achroodextrin I s. Umwandlung mit Malz,
Achroodextrin II, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, $(\alpha)_D = 180$ bis $184°$,
Isomaltose,
Dextrose,

entstehen, dagegen keine Maltose.

Umwandlung der Stärke mit Fermenten.

Nach BAGINSKY (780) entsteht aus Stärke mit *Bacterium lactis aerogenes* bei Luftzutritt Essigsäure.

Mit dem *Bacillus amylobacter* wird nach VILLIERS (781) Stärke unter Bildung von Dextrinen angegriffen. Ferner aber bildet sich eine kleine Menge ($3\frac{0}{0}$) Cellulosin (s. d.).

Noch andere Organismen wie *Bacillus amylozymicus*, *Bacillus suaveolens*, welche Stärke vergähren, sind beschrieben.

Ueber die Einwirkung von Ptyalin, Pankreasferment und Pepsin auf Stärke selbst sowie auf Brot, Weizenmehl, Kleeheu haben STUTZER und ISBERT (782) grosse Versuchsreihen ausgeführt, in welchen die Verdaulichkeit der betr. Stoffe bestimmt wurde. Stärke wird von Ptyalin bei 40°, von Malzdiastase bei 60° sehr schnell verzuckert, von neutraler Pankreasflüssigkeit schneller als von alkalischer.

Invertase (das Ferment des »Koji«, des in Japan zur Herstellung des »Sake« genannten Getränkes benutzten gequollenen, mit Pilzvegetation durchsetzten Reises) wandelt nach KELLNER, MORI und NAGASKA (783) Stärke in Dextrin und Maltose, sowie Maltose in Dextrose, ebenso Rohrzucker in Invertzucker um, aber Milchzucker und Inulin werden nicht angegriffen.

Stärke wird weiter durch in China gebräuchliche Fermente (784) und durch die Organismen der Kreide von Sens [BÉCHAMP (785)] umgewandelt.

Ueber die Rolle, welche Kohlensäure bei der Umwandlung von Stärke durch Speichel pielt s. EBSTEIN und C. SCHULZE (786).

Umwandlung der Stärke mit Malzferment (Diastase).

Stärke wird bekanntlich von Malz und Diastase leicht umgewandelt und gelöst, aber auch von vielen anderen »diastatisch« wirkenden Stoffen. So wirken wässrige Auszüge von Weizenmehl und nicht gekeimtem Getreide [REICHLER (787)], aber nach LINTNER und ECKHARDT (788) ist diese Wirkung gegen-

über derjenigen von Malzauszug sehr schwach und auch etwas verschieden, so liegt das Temperaturoptimum für Malzauszug bei 50 bis 55°, für Gerstenauszug bei 45 bis 50°.

Die Umwandlung in Maltose ist höchst unvollständig, indem stets viel Substanz daneben als verschiedene Dextrine bleibt, und man nimmt bekanntlich Spaltung der Stärke in verschiedene Produkte an.

Die neuen Forschungen von LINTNER und DÜLL (789) haben ergeben, dass bei der Spaltung der Stärke mit Diastase nicht so viele Produkte entstehen, wie BROWN und MORRIS meinen, insbesondere existiren nach LINTNER und DÜLL keine Produkte von zwischen 200° und 140° specifischer Drehung, dafür aber kommt unter den Spaltungsprodukten neben hochzusammengesetzten und hochdrehenden Dextrinen, welche stets schon einmal die Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthalten, Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, vor, und diese ist nach SCHIFFERER (790) in dem Maltodextrin von HERZFELD, sowie von BROWN und MORRIS enthalten. Nach LINTNER und DÜLL ist die Stärke selbst ein hoch zusammengesetzter Complex einfacherer Gruppen. Sie zerfällt, indem sie in Wasser löslich wird, mit Wasser unter Druck, mit Säuren oder mit Diastase zuerst zu Amylodextrin und andern Dextrinen, dann zu Isomaltose, Maltose, und endlich entsteht unter Umständen Dextrose (791) (s. pag. 740).

Wenn auch diese Umwandlung successiv vor sich geht, so werden doch nie alle Stärkemoleküle gleichzeitig in dies oder jenes Produkt umgewandelt, vielmehr werden einige bis zu dem ersten, andere zu den mittleren, wieder andere zu den Endprodukten zerlegt, so dass man in den Umwandlungsprodukten der Stärke stets Gemenge mehrerer der genannten Substanzen vor sich hat, und je nach den Umständen wiegt das eine oder das andere vor.

Gegenüber LINTNER und DÜLL halten SCHEIBLER und MITTELMEIER (792) an der Ansicht fest, dass es sehr zahlreiche, dextrinartige Körper geben muss, welche sich aus dem hoch zusammengesetzten Stärkemolekül allmählich durch Abbau bilden. In der Stärke sind nach SCHEIBLER und MITTELMEIER viele Gruppen mit C_{12} vorhanden, welche durch Sauerstoff unter einander verbunden sind, und welche sich bei der Hydrolyse successiv ablösen, indem immer kleiner werdende Gruppen zurückbleiben, welche je einmal COH enthalten, folglich reducirend wirken, Phenylhydrazone bilden und als die verschiedenen Dextrine erscheinen (s. a. BROWN und MORRIS).

Sehr schwierig ist die Trennung der Einzelsubstanzen, und sie lässt sich bis jetzt nur durch systematisches Behandeln und Fällen mit Alkohol, sowie verschiedenen Gemischen von Alkohol und Wasser bewirken, indem man stets die optischen Eigenschaften, das Reductionsvermögen und (bei Isomaltose) den Schmelzpunkt des Osazons controlirt.

In der folgenden Einzelbeschreibung finden sich, wenn nichts anderes angegeben ist, die Mittheilungen von LINTNER und DÜLL.

Lösliche Stärke betrachten LINTNER und DÜLL als Gemenge.

Amylodextrin. Nach LINTNER und DÜLL $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} = C_{648}H_{1080}O_{540}$, nach BROWN und MORRIS (793) $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot C_{12}H_{22}O_{11} = C_{84}H_{142}O_{71}$.

Mit Diastase hergestellte 20proc. Stärkelösungen werden mit soviel Alkohol versetzt, dass 10proc. Lösungen mit 40% Alkohol entstehen, die gefällte Substanz wird stets abfiltrirt, wieder gelöst und auf dieselbe Weise ca. 8 Mal von neuem gefällt. Lockeres, weisses Pulver, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ausserordentlich löslich. Aus 20 bis 30proc. Lösungen kann es

sich in Sphärokrystallen abscheiden. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +196°$ (LINTNER und DÜLL), $(\alpha)_j = +206·1°$ (BROWN und MORRIS; nach 24:21·73 wäre dies $(\alpha_D = +186·6)$. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt. Jodjodkalium färbt es tiefblau.

Amylodextrin ist Hauptbestandtheil der »löslichen Stärke, des Amidulins« etc. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es nach KUENY (794) Mono- und Dibenzoat.

Erythrodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}·C_{12}H_{22}O_{11} = C_{216}H_{362}O_{181}$. 3 Mol. dieses Produktes entstehen nach LINTNER und DÜLL aus Amylodextrin unter Aufnahme von $3H_2O$

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}·C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Mol.-Gew. gefunden 5786. Es wird aus etwas kräftiger, als bei Amylodextrin beschrieben, mit Diastase behandelter Stärke hergestellt, indem mit tärkerem oder schwächerem Alkohol einerseits Amylodextrin, andererseits Achroodextrin und Zucker beseitigt werden. In Wasser leicht, in heissem, 50proc. Alkohol kaum löslich. Aus heissen alkoholisch wässrigen Lösungen scheidet es sich in Sphärokrystallen ab. Jodreaction rein rothbraun. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 196°$, 198·7° [HUPPERT (795)]. Reducirt sehr wenig Kupferlösung (1 % der Reductionskraft der Maltose.) Geschmacklos. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es nach KUENY (794) Benzoate.

Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_5C_{12}H_{22}O_{11} = C_{72}H_{122}O_{61}$. 3 Mol. dieses Produktes entstehen aus Erythrodextrin unter Aufnahme von $2H_2O$

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{17}·C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_5C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Mol.-Gew. kryoskopisch bestimmt zu 1963. Herstellung analog wie oben beschrieben. In Wasser sehr leicht, in 70proc. Alkohol kaum löslich. Bildet zerfliessliche Sphärokrystalle. Jod giebt keine Reaction. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +192$. Reducirt soviel Kupfer, wie 10 % seines Gewichtes an Maltose. Schmeckt sehr schwach süss.

Ein zweites Achroodextrin von $(\alpha)_D = +184°$ existirt nach LINTNER (779) ebenfalls.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s. pag. 740). 6 Mol. dieses Produktes entstehen aus Achroodextrin unter Aufnahme von $5H_2O$

$$(C_{12}H_{20}O_{10})_5·C_{12}H_{22}O_{11} + 5H_2O = 6C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Nach LINTNER und DÜLL sind in der Stärke und in den Dextrinen wahrscheinlich nicht Maltose-, sondern Isomaltosegruppen vorhanden.

Bei der industriellen Umwandlung der Stärke zum Zwecke der Herstellung von Spiritus setzt man nach EFFRONT (796) beim Maischen vortheilhaft etwas einer starken Säure, besonders von Fluorwasserstoffsäure oder noch besser von löslichen Fluoriden, wie Fluorammonium oder Fluorkalium, zu.

Durch die Fluorwasserstoffsäure wird die Wirkung der Diastase etwas und durch die Fluoride kaum geschädigt, wohl aber wird diejenige der Milchsäure-Bacillen und ähnlicher, schädlicher Pilzorganismen geschädigt oder vernichtet.

Man kann folglich bei etwas niedrigerer Temperatur als sonst üblich (bei 50 bis 55° oder auch weniger, statt 60 bis 65°) einmaischen, ohne Säurebildung fürchten zu müssen, und man erhält in den Brennereien nachher gute Ausbeute an Spiritus.

Zu 100 Cbcm. Malzinfusum oder Maische kann man bis 0·1 Grm. Fluorammonium oder Fluorkalium setzen, ohne die Diastasewirkung zu beeinträchtigen, und die Hefegährung soll durch geringe Mengen Fluorkalium (5·5 Milligrm. auf 100 Cbcm. Lösung) sogar günstig beeinflusst werden. Bei der Brennerei kann man nach MÄRCKER (797) bis 0·15 Grm. Fluorammonium per Kilo Maische anwenden.

Verschiedenes über Stärke und Dextrin.

In den Dextrinen sind nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (799) Aldehyd-Gruppen CHO vorhanden, und so erklärt sich sehr einfach der Umstand, dass es bisher nicht hat durch Fällung mit Alkohol etc. glücken wollen, Dextrine herzustellen, welche gar keine Reductionskraft besitzen, und die Methode von WILEY, sowie BROWN und MORRIS, das Dextrin mit Cyanquecksilber und Alkali von Glycose zu befreien, hat nach SCHEIBLER und MITTELMEIER nicht Dextrin, sondern oxydirtes Dextrin geliefert, in welchem COH in COOH übergegangen ist.

SCHEIBLER und MITTELMEIER haben gefunden, dass Dextrin sich in Phenylhydrazin löst und Stickstoff aufnimmt (ca. 1%). Es bildet sich hierbei ein Hydrazon, beim Kochen mit mehr Phenylhydrazinacetat entsteht ein Dextrin-Osazon mit 1·63% Stickstoff. Es sind amorphe, schwach gelbe Pulver, welche die Eigenschaften des betreffenden Dextrins besitzen.

Mit Brom wird Dextrin zu einer sauer reagirenden, nicht mehr reducirenden Substanz oxydirt.

Mit Natriumamalgam wird Dextrin zu einer nicht reducirenden Substanz, zu einem Dextrit, reducirt.

Diese nicht reducirenden Stoffe wirken nicht auf Phenylhydrazin und werden von Alkali nicht gelb gefärbt. Sie werden aber analog den Dextrinen von Säuren und von Diastase zu reducirenden Stoffen hydrolysirt.

Lösliche Stärke und Amylodextrin kann man nach MÖRNER und SJOQVIST (800) mit Phosphorwolframsäure fällen.

Ueber die Frage der »Umwandlung von Kohlenhydrat, speciell der Stärke, in Fett« im thierischen Organismus hat SOSKIN (800a) eine recht vollständige Uebersicht gegeben, in welcher die bei der Ernährung und Fütterung in Betracht kommenden Erscheinungen besprochen werden. Die Kohlenhydrate sind bei der Fettbildung hervorragend betheiligt [s. a. G. KÜHN und KELLNER (800b)].

Jodstärke.

Nach MYLIUS (s. Handwörterb. VI, pag. 114) ist zur Bildung von blauer Jodstärke ausser Jod etwas Jodwasserstoff oder Jodmetall nöthig, fehlen diese Verbindungen, so kommt das Blau nicht zum Vorschein. C. F. ROBERTS (801) bestätigt dies und führt u. a. an, dass es schwer ist, Jodlösung, ohne dass sich HJ bildet, zu bewahren.

Jodstärke wird nach STOCKS (802) von Silbernitrat und -sulfat unter Bildung von Silberjodür und -jodat entfärbt. Dies sieht ROBERTS als Beweis für die Existenz von Jodwasserstoff in der blauen Jodstärke an. Trocken ist sie bei 100° beständig.

Nach SEYFERT (803) ist Jodstärke $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$, und auf 100 Thle. Stärke kommen darin 22·865 Thle. Jod. Diese Zahlen sind mit überschüssiger Jodlösung erhalten.

Nach ROUVIER (814) verbindet sich Stärke in verschiedenen Verhältnissen mit Jod. Setzt man zu einer mit Salmiak vermischten Stärkelösung so lange Jod, bis die Stärke ausgefällt ist, so braucht man so viel Jod, wie $(C_6H_{10}O_5)_8J$ entspricht, (100 Stärke: 9·8 Jod), setzt man mehr Jod hinzu, so wird mehr desselben gebunden, je nach den vorhandenen Mengen Jod, Stärke und Flüssigkeit verschieden, bis 19·6 ⅌ als Maximum, und jedenfalls existiren verschiedene Verbindungen von Jod und Stärke. Jodwasserstoff oder Jodmetall sind nicht erforderlich. Auch MYLIUS (814b) glaubt, dass wenigstens zwei (u. a. eine braune) Verbindungen von Stärke mit Jod existiren.

In der allerneuesten Zeit erklärt KÜSTER (814a) die Jodstärke für eine »Lösung von Jodjodkalium in nicht gelöster Stärke.« Die Jodstärke ist also keine chemische Verbindung, und hieraus erklärt sich, dass ihre Zusammensetzung nicht constant ist.

Eine durch Jod blau gefärbte Stärkelösung hält das Jod (und Jodkalium oder Jodwasserstoff) gelöst in den nicht ganz gelösten, sondern nur äusserst aufgeschwollenen und vertheilten Stärkepartikeln.

Die Zusammensetzung ist abhängig von der Concentration der umgebenden Flüssigkeit: je mehr Jod (und Jodkalium) die letztere enthält, desto mehr Jodprocente nimmt die Stärke auf, und umgekehrt. Man kann so (stets bei Gegenwart von überschüssigem Jod) Jodstärke von 11 bis 26·5 ⅌ Jod erhalten, und es stellen sich bestimmte Relationen zwischen dem im Wasser und in der Stärke enthaltenen Jod ein.

Aus Lösungen von Jod in Chloroform nimmt feste Stärke kein Jod auf.

Weitere Literatur über Jodstärke s. (814b).

Andere Verbindungen der Stärke.

Mit den alkalischen Erden giebt die Stärke Verbindungen.

Nach LINTNER (805) geben Barytwasser, Strontianwasser, Zuckerkalklösungen mit Stärkelösungen Niederschläge, und bei Gegenwart von Alkohol ist die Fällung vollständig. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist nicht constant, und der Stärke-Kalk schwankt zwischen $C_6H_{10}O_5 \cdot CaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_4CaO$. Der Stärke-Baryt zwischen $(C_6H_{10}O_5)_2Ba$ und $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$. VON ASBOTH hielt dagegen den aus Stärke, Barytwasser und Alkohol erhaltenen Niederschlag für constant zusammengesetzt (Handwörterb. VI, pag. 117).

Mit Kupferoxyd-Ammoniaklösung giebt Stärke nach GUIGNET (806) eine blaue Verbindung.

Ueber Nitrostärke s. (807).

Analytische Bestimmung der Stärke.

Die exakte quantitative Bestimmung der Stärke in Vegetabilien bietet nach wie vor grosse Schwierigkeiten, und MÄRCKER (808) sagt z. B.: »Eine zuverlässige Methode der direkten Stärkebestimmung giebt es noch nicht, wenngleich deren bereits mehrere vorgeschlagen sind.«

Meistens wird die Stärke durch Einwirkung von Fermenten oder Säuren in Lösung gebracht und direkt polarisirt oder aber gewöhnlicher durch Kochen mit Säure in Glucose umgewandelt, letztere mit FEHLING'scher Lösung quantitativ bestimmt und auf Stärke umgerechnet, oder aber die Stärke wird mittelst Jod oder Baryt bestimmt.

Hier ist zuerst zu bemerken, dass drei Schwierigkeiten noch nicht ganz besiegt sind, erstens der Umstand, dass bei den Lösungsoperationen sich etwas Cellulose mit auflöst und nachher die Glucose und Stärke vermehrt, zweitens, dass etwa vorhandene Rohrzucker, Glucose, Dextrin etc. sich mit auflösen und als Glycose erscheinen, und drittens, dass etwa vorhandene Pentosen oder Pentosane auch mit als Glucose oder Stärke bestimmt werden können.

Wenn auch die Mitbestimmung von Rohrzucker oder von Stoffen, welche mit Malz in gährungsfähige Zuckerarten übergehen, für Stärkebestimmungen

in den für Spiritusbereitung bestimmten Materialien wenig Nachtheil hat, da ja der »Stärkewerth« der Kartoffeln oder des Getreides zu ermitteln ist, so ist dies in anderen Fällen doch sehr zu beachten, und das Mitlösen von Pentosen und Bestimmen und Rechnen derselben als Stärke ist sowohl wegen der Nichtvergährbarkeit der Pentosen als auch wegen des zweifelhaften Nährwerthes der Pentosane beim Bestimmen der Stärke stets zu beachten.

Neuerdings hat STONE (809) eine Reihe von Stärkebestimmungsmethoden unter einander verglichen, auf die eben berührten Punkte untersucht und gefunden, dass die Anwendung von Säuren bei Materialien, welche Pentosen enthalten, unterbleiben muss, da letztere aufgelöst werden. Besser ist, Malzinfusum zum Auflösen der Stärke anzuwenden, da dieses nach STONE die Pentosane nicht löst.

Folgendes möge über die Ausführung verschiedener Methoden gebracht werden. Stets muss man dafür sorgen, dass die Materialien für die Untersuchung sehr fein gemahlen sind, damit alle Stärke sich lösen kann [MÄRCKER (808)].

HÖNIG (810) sucht die gleichzeitige Lösung von Cellulose durch Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel für Stärke zu vermeiden. Er erhitzt die Vegetabilien mit Glycerin auf 210°, löst hierdurch die Stärke mit den übrigen löslichen Produkten, schlägt dann Stärke und etwas mit in Lösung gegangene Cellulose mit Alkohol und Aether nieder, und trennt hiervon die Stärke mit Wasser.

2 Grm. Substanz werden in einem grossen, in einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure stehenden Probierglase mit 60 Cbcm. Glycerin übergossen, worauf der Apparat erhitzt wird, bis ein in das Glycerin getauchtes Thermometer auf 210° steigt. Nach theilweisem Abkühlen wird die Glycerinlösung in 200 Cbcm. Alkohol gegossen, mit höchstens 50 Cbcm. Wasser nachgewaschen, mit ca. $\frac{1}{2}$ Volum Aether vermischt; hierdurch schlägt sich die Stärke mit der Cellulose nieder, während Zucker, Eiweissstoffe etc. resp. ihre Zersetzungsprodukte gelöst bleiben. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht, wobei lösliche Stärke und Dextrin in Lösung gehen, die Cellulose dagegen zurückbleibt. Die Lösung wird dann durch Erhitzen mit Salzsäure verzuckert, die entstandene Dextrose mit alkalischer Kupferlösung bestimmt und auf Stärke berechnet. Statt des Schwefelsäure-Erhitzungsapparates benützt man nach SÜRINGER und TOLLENS (persönliche Mittheilung) einfacher und mit viel grösserer Sicherheit vor Unglücksfällen ein Mantelrohr, in welchem man Naphtalin im Sieden erhält.

LECLERC (811) gründet seine Methode auf die Eigenschaft der Stärke, sich beim Erhitzen mit neutraler concentrirter Chlorzinklösung aufzulösen, während Cellulose nicht mit in Lösung gehen soll. Die gelöste Stärke nebst Dextrin wird dann mit Alkohol gefällt und gewogen, während Zuckerarten etc. in Lösung geblieben sind.

Die Chlorzinklösung von 1·43 bis 1·45 spec. Gew. wird durch Lösen von Zink in Zalzsäure, Entfärben mit übermangansaurem Kali und Digeriren mit Zinkoxyd bereitet.

BAUDRY (812) bestimmt Stärke auf die Weise, dass er dieselbe mit Wasser und Benzoësäure oder Salicylsäure kocht, wobei sich die Stärke völlig löst und lösliche Stärke oder Dextrin giebt. Durch Polarisation wird dann die Drehung bestimmt und hieraus die Stärke berechnet.

Aus den für die Zuckerpolarisationsapparate der Praxis bestimmten Angaben des Verf. scheint hervorzugehen, dass er für die auf diese Weise gelöste Stärke eine specifische Drehung $(\alpha)_D = + 200°$ annimmt.

Auch für die Bestimmung der Stärke in Kartoffeln soll die (jedenfalls recht einfache) Methode brauchbar sein, doch äussert SAARE (813) Bedenken. DELTOUR (814) giebt nähere Vorschriften über die Methode und ihre Anwendung auf Kartoffeln.

GUICHARD (815) erhitzt die Stärke haltende Substanz mit Salpetersäure von 36° B., welche auf $\frac{1}{10}$ verdünnt ist, am Rückflusskühler eine Stunde lang zum Kochen. Man erhält eine durch die gelösten Proteïnstoffe gelb gefärbte Lösung, welche sich aber mit Kohle leicht entfärben lässt.

Um die Auflösung der Cellulose zu verhindern, kann man auch erst zu der zu analysirenden Substanz (5 Grm.) 90 Cbcm. Oxalsäurelösung geben, eine Viertelstunde kochen, 10 Cbcm. concentrirte Salpetersäure zugeben, filtriren und dann erst die eigentliche Verzuckerung durch einstündiges Kochen ausführen. Nachher polarisirt man die entstandene Glycose und rechnet auf Stärke um.

Siehe ferner Mittheilungen von SCHREIB (816).

SEYFERT (803) bestimmt die Stärke, indem er (s. GIRARD) mit überschüssiger Jodlösung versetzt, das nicht in die Jodstärke gegangene Jod bestimmt und so erfährt, wieviel Jod gebunden wurde. Durch Multiplikation des gebundenen Jods mit 4·37 erhält man die Stärke. Es differirt dies von der von GIRARD angegebenen Zahl $\frac{1}{0\cdot157} = 6\cdot37$ (Handwörterb. VI, pag. 117).

Die v. ASBOTH'sche (817) Methode der Stärkebestimmung mittelst Baryt wird von LINTNER (818) und von MONHEIM (819) für ungenau erklärt, von v. MILKOWSKI (820) dagegen für brauchbar. STONE (809) fand sie für reine Stärke brauchbar. S. a. v. ASBOTH. Eine andere Baryt-Alkohol-Methode hat SPENCE (818) angegeben.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (s. Handwörterb. IV, pag. 120).

Glycogen fanden KÜLZ und seine Mitarbeiter an vielen Stellen (s. u.). Glycogen fand HUPPERT (822) regelmässig in sehr geringer Menge im Blut, und etwas mehr im Eiter. Wahrscheinlich ist es in deren Leucocythen enthalten. Im Eiter fanden es ebenfalls SALOMON, KÜHNE, JAFFE (823), CRAMER (824). Letzterer bestimmte das Glycogen im Knorpel, Gehirn, Muskeln etc.

Nach KEMMERICH (825) hält südamerikanischer Fleischextrakt 1 bis 1·5% Glycogen.

In der Leber von neugeborenen Hunden ist nach DEMANT (826) viel Glycogen (bis 11%) vorhanden.

H. GIRARD (827) giebt eine Tabelle über den von ihm gefundenen Gehalt an Zucker und Glycogen in Stücken derselben Leber zu verschiedenen Zeiten nach dem Tode, z. B.

	10 Minuten		24 Stunden		48 Stunden	
	Zucker	Glycogan	Zucker	Glycogan	Zucker	Glycogan
Kaninchenleber . .	0·75%	9·56%	3·58%	6·35%	3·85%	4·28%

Ueber das Glycogen vieler Organe, von Embryon u. s. w., hat SAAKE Angaben gebracht (828).

Ganz frische Herzmuskelsubstanz von Hunden hält nach BORUTTAN (829) 0·25 bis 0·5% Glycogen.

Sehr viele Angaben über den Glycogengehalt verschiedener Stoffe lieferten ferner KÜLZ (830) und seine Mitarbeiter.

Nach KAUFMANN (830a) hält das Blut gesunder Thiere stets kleine Mengen Glycogen (im Maximum 25 Milligrm. im Liter Blut); im Liter Blut von durch Pankreasexstirpirung diabetisch gemachten Thieren ist dagegen bis 500 Milligrm. Glycogen vorhanden.

Zur vollständigen Extraction des Glycogens aus Leber, Muskeln etc. ist nach KÜLZ (830) Auskochen der zerkleinerten Organe mit verdünnter Kalilauge erforderlich (LUCHSINGER), wozu von KÜLZ genaue Angaben gebracht werden.

Wie in vielen Pilzen ist von ERRERA mittelst der Jodreaction auch in der Hefe Glycogen gefunden, und nach LAURENT (831) speichert es sich bei guter Ernährung der Hefe in letzterer auf. CREMER (832) isolirte es aus der Hefe.

Ueber die Bildung von Glycogen in der Leber haben Viele gearbeitet, und es scheint bewiesen, dass nicht nur (wenigstens höchst wahrscheinlicherweise) nach Eingabe von Eiweiss [KÜLZ (833)], sondern auch bei Eingabe von Stärke, Rohrzucker, Glucose (Dextrose) und Fructose (Lävulose) sich beträchtliche Mengen Glycogen in der Leber ablagern [S. besonders C. VOIT (834), CREMER (835), MINKOWSKI (836), KÜLZ (830, 833)].

Theilweise sind diese Versuche mit Carenz-Thieren, d. h. Kaninchen oder Hunden, bei welchen durch längeres Hungern das natürliche Leber-Glycogen ganz oder fast ganz verzehrt war, oder nach vorheriger Eingabe von Phloridzin, welches Verringerung oder Verschwinden des Leber-Glycogens bewirkt, angestellt.

Rohrzucker, Raffinose, Maltose, Isomaltose bewirken starke Glycogenablagerung. Milchzucker und Galactose bewirken jedenfalls viel geringere Glycogenbildung, vielleicht nur durch Ersparung von sonst zerstört werdendem Zucker [F. VOIT (837)]. Mannose bewirkt nach CREMER deutliche Glycogenbildung.

Die Pentosen (Arabinose und Xylose), sowie Rhamnose bewirken nach CREMER (838) bei Carenz-Kaninchen und -Hühnern eine geringe Ablagerung von Glycogen, nach FRENTZEL (839) dagegen bewirkt bei Kaninchen, welche durch Strychnineingabe glycogenfrei gemacht waren, Xylose keine Glycogenablagerung.

Ferner ist anzuführen, dass auch Stoffe, welche nicht zu den eigentlichen Zuckerarten zu rechnen sind, durch »Ersparung oder Schützung« Vermehrung des Glycogens der Carenz-Leber bewirken können, so Glycerin, Erythrit, Mannit, Inosit, Quercit, Dulcit, Dextronsäure, Glucuronsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, weinsaures Natrium etc. [KÜLZ (840)], besonders nach NEBLTHAU (841) auch ganz andere Stoffe wie Paraldehyd, Ammoniaksalze, Asparagin etc.

Das Glycogen scheint sich aus dem Kohlenhydrat der Nahrung in Leber und Muskeln vorübergehend »aufzuspeichern«, um später vermöge der Fermente des Organismus nach Bedarf allmählich sich hydrolytisch wieder zu lösen und nachher der endgültigen Zersetzung zu verfallen.

Das Mol.-Gew. von Glycogen deutet nach SABANEJEFF (842) auf die Formel $10C_6H_{10}O_5$. Die spec. Drehung von Glycogen fand HUPPERT (822) aus der Concentration der durch Hydrolyse mit Schwefel- oder Salzsäure entstandenen Glucoselösung $(\alpha)_D = + 196{\cdot}63°$. CRAMER (824) fand $(\alpha)_D = + 200{\cdot}2°$, FRÄNKEL (843) fand $(\alpha)_D = + 197{\cdot}9°$.

Glycogen kann man in salzsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure fällen [HUPPERT (822)].

Mit Benzoylchlorid und Natron liefert Glycogen nach PANORMOW (826) Glycogen-Dibenzoat vom Schmp. 195°.

Glycogen liefert mit Speichel sowie mit Pankreas je nach der Art des Speichels oder der Quantität des Fermentes Isomaltose, Maltose oder bei

Gegenwart von viel Ferment auch Dextrose, welche als Osazone isolirt worden sind [s. bes. KÜLZ und VOGEL (845)].

Auch bei Einwirkung von Diastase auf Glycogen haben KÜLZ und VOGEL Isomaltose isolirt, ebenso CREMER (846) bei der Einwirkung von Oxalsäure.

Bei den Umwandlungen des Glycogens mit diastatischen Fermenten muss die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch sein, stärkerer Gehalt an kohlensaurem Natron, z. B. 1 %, hindert die Umwandlung des Glycogens, Durchleiten von Kohlensäure stellt sie dann wieder her. Sind die Lösungen neutral oder säuerlich, so hindert die Kohlensäure die Glycogenumwandlung nach Art von schwachen Säuren [EBSTEIN u. C. SCHULZE (847)].

Glycogen wird durch Hefe nicht zersetzt, und die Gegenwart von Glycogen in dünnen Traubenzuckerlösungen scheint der Gährung etwas hinderlich zu sein [KOCH und HOSAEUS (848)].

Gummi aus Hefe.

Hefe färbt sich mit Jodlösung rothbraun, und ERRERA, LAURENT und CREMER nehmen an, dass ein Gehalt an Glycogen die Ursache dieser Färbung sei (s. Glycogen).

CREMER fand $(\alpha)_D = +198{\cdot}9°$ für das Hefe-Glycogen.

Aus Hefe ist durch Auskochen mit Kalk und Wasser Gummi gewonnen worden, welches WEGNER (850) für dasselbe Dextran, welches aus »Froschlaichpilz« zu erhalten ist, erklärt; $(\alpha)_D = +285{\cdot}7°$.

Dagegen erhielt HESSENLAND (851) ein rechtsdrehendes »Hefegummi«, welches von Dextran verschieden ist, durch Auskochen von unter- sowohl als obergähriger Hefe mit Kalk und Wasser.

Alkohol fällt dasselbe aus der mit Oxalsäure von Kalk befreiten Flüssigkeit; $(\alpha)_D = +98$ bis $99{\cdot}5°$.

Phenylhydrazin reagirt nicht, FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, giebt aber einen blauen Niederschlag, $(C_6H_{10}O_5)_2CuO, H_2O$.

Trinitrat, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ entsteht mit salpetriger Schwefelsäure.

Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$, entsteht mit Acetanhydrid und essigsaurem Natron.

Mit Salpetersäure entsteht sehr wenig Zuckersäure, wohl aber Manno-Zuckersäure.

Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte der Hauptsache nach Mannose, ferner etwas Pentose (Furfurol durch Salzsäuredestillation).

Wohl das gleiche rechtsdrehende »Hefegummi« von $(\alpha)_D = +90{\cdot}1°$ erhielt SALKOWSKI (852), als er stärkefreie Presshefe mit Kalilösung kochte, das Ungelöste durch Absitzenlassen entfernte und die klare Lösung mit FEHLING'scher Kupferlösung auf dem Wasserbade kochte. Hierdurch wird eine Gummi-Kupferverbindung amorph gefällt. Man nimmt den Klumpen heraus, spült ihn gut ab und löst in wenig Salzsäure. Alkohol fällt das Gummi dann aus, und Wiederlösen in Wasser, Filtriren und Fällen mit Alkohol vollendet die Reinigung.

Durch Hydrolyse entsteht reducirende, gährende Glycose von geringer Rechtsdrehung, Pentose entsteht nicht hierbei.

Eine linksdrehende Glycose hat SALKOWSKI aus Hefe mit Chloroform-Wasser erhalten.

Dextran, $C_6H_{10}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 119).

Bei der schleimigen Gährung mit Hilfe von 2 Arten von *Bacillus viscosus* erhielt KRAMER (849) aus Rohrzucker das Dextran von $(\alpha)_D = +195°$.

Dieses quillt in Wasser nur auf, löst sich dagegen in Alkalien unter Gelbfärbung und Bildung von Verbindungen. Aus diesen wieder durch Säure und Alkohol freigemacht, ist es in Wasser löslich. (S. a. Gummi aus Hefe.)

DAEUMICHEN (853) stellte aus »Froschlaichpilz«, welcher in Osmosezucker gewachsen war, Dextran, und von letzterem einige Derivate her.

Das Dextran gab beim Oxydiren mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Eine Kaliumverbindung mit 4 bis 5 % K wird aus Dextranlösung mit Kalilauge durch Alkohol gefällt.

Dextran-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat erhalten. Amorph.

Dextran-Tribenzoat, $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$ mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu erhalten. Amorphes Pulver.

α) Paradextran, $C_6H_{10}O_5$.

Ein aus Pilzen *(Boletus edulis)* von WINTERSTEIN (854) erhaltenes Kohlenhydrat, welches wohl zu den Hemi-Cellulosen gerechnet werden muss. Man erhält es durch Kochen der vorher mit verdünntem Kali, Alkohol etc. von anderen Stoffen befreiten Pilze mit $2\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure in gallertartiger Lösung, woraus es mit Alkohol gefällt wird.

Mit erst concentrirterer, dann verdünnter Schwefelsäure liefert es beim Kochen Dextrose.

β) Paraisodextran.

Aus *Polyporus betulinus* erhielt WINTERSTEIN (854a) ein dem Paradextran sehr ähnliches Kohlenhydrat, $C_6H_{10}O_5$, indem er die vorher mit Ammoniak von Proteïnstoffen befreiten Pilze mit kalter 6 proc. Natronlauge digerirte. Aus der alkalischen Lösung fällen Kohlensäure, verdünnte Säuren oder auch verschiedene Salze gallertförmig die Substanz, welche WINTERSTEIN Paraisodextran nennt.

Das Paraisodextran wird von concentrirter Schwefelsäure mit Jod blau gefärbt. Es löst sich in Alkalien und dreht dann rechts; $(\alpha)_D = + 240°$. Bei der Hydrolyse liefert es d-Glucose.

γ) Pachymose.

Ein von CHAMPION (854b) aus *Pachyma pinctorum* oder *Fouh-ling* aus China hergestellter Stoff, welcher nach PELLET (854c) die Formel $C_{10}H_{24}O_{14}$ besitzt.

Sie ist von WINTERSTEIN (854a) neuerdings näher untersucht. Sie wird wie das Paraisodextran hergestellt. Die Zusammensetzung ist nach WINTERSTEIN nahezu diejenige einer (polymeren) Glycose (C 41·07 %, H 7·00 %). Schwefelsäure und Jod geben keine Blaufärbung.

Scheint optisch inactiv zu sein, liefert bei der Hydrolyse d-Glucose welche in das bei 202° schmelzende Osazon und in Zuckersäure übergeführt wurde.

Mit concentrirter Salpetersäure liefert Pachymose, ein explodirendes Produkt. [S. a. KELLER, sowie HUSEMANN (854d).]

Hydrocellulose (Handwörterb. VI, pag. 140).

Zu den Glucosanen müssen auch die aus Cellulose mit Schwefelsäure Alkalien und verschiedenen scharfen Agentien, so mit chlorsaurem Kali und Säuren entstehenden, in verdünnter Natronlauge löslichen Modifikationen der Cellulose gerechnet werden.

Diese sind wohl der Hydrocellulose GIRARD's wenigstens sehr nahestehend, sie wurden von HOFFMEISTER »Cellulosegummi« genannt und werden von E. SCHULZE zu den »Hemicellulosen« (s. d.) gerechnet.

Lävulane.

Fructosin.

Lävulosin. Ein durch Schmelzen von Lävulose bei 100° mit sehr wenig verdünnter Salzsäure von WOHL (855) erhaltenes amorphes Produkt, welches weniger dreht und weniger reducirend wirkt als Lävulose, und welches beim Erhitzen mit grösseren Mengen schwacher Salzsäure wenigstens theilweise in Lävulose zurückverwandelt wird. Es entsteht nach WOHL stets in gewisser Menge beim Hydrolysiren von Inulin (s. Reversion).

Lävulan.

Das von v. LIPPMANN (856) hergestellte Lävulan (Handwörterb. VI, pag. 129) lieferte bei erneuter Untersuchung keine Schleimsäure.

Inulin, seine Derivate und Begleiter.

Die Herstellung von Inulin aus Georginen- oder Dahlienknollen geschieht am einfachsten, indem man die Knollen zerreibt, presst, dann den Rückstand mit etwas Wasser und einer kleinen Menge präcipitirtem kohlensauren Kalk aufkocht und auspresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden einmal mit etwas kohlensaurem Kalk aufgekocht, halb erkaltet mit Bleiessig vermischt, so lange ein Niederschlag erscheint, filtrirt, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, auf die Hälfte eingedampft, mit gleichem Volum Alkohol versetzt.

In 1 bis 2 Tagen scheidet sich das Inulin ab, man sammelt und presst es und erhält es durch nochmaliges heisses Auflösen mit etwas Blutkohle in ca. dem 8fachen an Wasser, Filtriren durch den Warmwassertrichter, Vermischen des Filtrats mit gleichen Theilen Alkohols, Absaugen des nach 1 bis 2 Tagen gefällten Inulins mit der Luftpumpe unter Nachwaschen erst mit schwachem, dann mit stärkerem Alkohol, endlich mit Aether, schwaches Pressen und Trocknen über Schwefelsäure schneeweiss, porös und rein (TOLLENS).

Die Formel des Inulins ist nach BROWN und MORRIS's (857) Gefrierversuchen $(C_{12}H_{22}O_{11})_2(C_{12}H_{20}O_{10})_4 = C_{72}H_{124}O_{62}$ (s. w. unten). Nach DÜLL und LINTNER (857a) ist Inulin wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_{18} + H_2O$.

Inulin geht mit Säuren hydrolytisch leicht in andere Produkte und zuletzt in Lävulose (d-Fructose) über. Oxalsäure wandelt in verdünnter Lösung Inulin in Lävulose um; Zwischenprodukte entstehen hierbei nicht, und DÜLL und LINTNER (857a) glauben, dass die mit anderen Säuren erhaltenen amorphen Nebenprodukte Reversionsprodukte seien.

Bei stärkerer Einwirkung von Oxalsäure entsteht ein durch Ausschütteln mit Aether gewinnbarer, doppelt so stark als Lävulose reducirender krystallisirter Körper $C_6H_6O_3$, welcher oberhalb 115° schmilzt. Dieser geht bei weiterer Einwirkung in Lävulinsäure über.

Nach TANRET (858) ist das bisher bekannte Inulin nicht rein; es enthält nach ihm noch etwas von den sehr ähnlichen Substanzen, welche mit ihm vorkommen (Pseudo-Inulin und Inulëin).

Zur Reinigung benutzt TANRET die Eigenschaft des Inulins, von kaltem Barytwasser gefällt zu werden.

Er reinigt den Saft von Topinambur-Knollen oder eine Abkochung der Wurzeln von Inula-Helenium durch Ausfällen mit $\frac{1}{10}$ Mol. Bleiessig, fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure und aus dem Filtrat das Inulin mit etwas der Begleiter mittelst Barytwassers; das Filtrat hiervon giebt auf Zusatz von Alkohol Niederschläge, in welchen hauptsächlich die Begleiter sind.

Die Niederschläge werden mit Kohlensäure zersetzt, und die Fällungen werden wiederholt, bis die Substanzen getrennt sind. Zuletzt wird das Inulin durch Alkohol aus seiner Lösung gefällt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Es hat bei 130° getrocknet die Formel $nC_6H_{10}O_5$ mit etwas Wasser, und nach kryoskopischen Versuchen ein grosses Molekül, etwa $C_{180}H_{310}O_{155}$ (= $5[(C_6H_{10}O_5)_6, H_2O]$, an der Luft zieht es Wasser an.

Es bildet mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet mikroskopische Körnchen, ohne Alkoholwaschung hornartige Massen.

Trocken in Wasser gebracht, löst sich 1 Thl. Inulin nicht in 10000 Thln. Wassers. In heissem Wasser ist es sehr löslich, und es scheidet sich nicht sehr langsam wieder ab. Es löst sich auch nicht unbedeutend in schwächerem Alkohol. Schmp. 178°. Spec. Gew. 1·539. $(\alpha)_D = -39·5°$, die Temperatur und Concentration sind ohne Einfluss. Die Lösungen sind nicht opalisirend. Jod ist ohne Wirkung. Nach DÜLL und LINTNER ist $(\alpha)_D = -40°$ (857a).

Nach BÉCHAMP (860), welcher das nur durch Krystallisation aus Wasser gereinigte Inulin untersuchte, ist $(\alpha)_j$ desselben = $-42·3°$ oder (nach 24:21·65) $(\alpha)_D = -38·16°$. Schmp. 154°.

Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Säure entsteht zuerst in Nädelchen krystallisirbares Lävulin, welches etwas stärker als Inulin dreht. Beim Schmelzen entstehen verschiedene Produkte, u. a. ein rechtsdrehendes.

Bei der Inversion liefert dies Inulin nach TANRET neben 12 Thln. Lävulose (Fructose) auch 1 Thl. Dextrose (Glucose) [S. a. C. VOIT (859)].

In wenig kaltem Barytwasser löst es sich, mehr Baryt fällt

Inulin-Baryt, $6(C_6H_{10}O_5)3BaO + H_2O$. Der Niederschlag entsteht auch in dünner Lösung, und seine Entstehung dient als Reaction auf Inulin.

Inulin-Bleioxyd, $6(C_6H_{10}O_5)7PbO + H_2O$, fällt mit ammoniakalischem Bleioxyd aus.

Inulin-Trinitrat ist $C_6H_7O_2·(NO_3)_3$. Schmp. 30°. $(\alpha)_j = +13·67°$.

Diastase und verschiedene andere Fermente greifen Inulin nicht an, ein im Topinambur vorkommendes Ferment dagegen wandelt Inulin nach GREEN (861) in ein leichter lösliches, krystallisirbares Produkt um.

Die nach TANRET (858) neben Inulin in den Topinambur-Knollen enthaltenen Stoffe Pseudo-Inulin und Inulenin sowie Helianthenin und Synanthrin sind in den bei der Bereitung des Inulins abgefallenen Flüssigkeiten, man trennt sie durch Fällung des Pseudo-Inulins mittelst Baryt in concentrirterer Lösung als ursprünglich zur Inulinfällung diente, und durch systematische Fällungen mit Baryt und Alkohol.

Pseudo-Inulin, $16(C_6H_{10}O_5) + H_2O = C_{96}H_{162}O_{81}$. Die Formel ist kryoskopisch geprüft. Sehr ähnlich dem Inulin, löst sich kalt in 300 bis 400 Thln. Wasser. Schmp. 175°. $(\alpha)_D = -32·2°$. Bei der Inversion entsteht Lävulose und daneben Dextrose.

Barytwasser fällt aus wenigstens 3proc. Lösungen.

Pseudo-Inulin-Baryt, $16(C_6H_{10}O_5)6BaO + H_2O$. Zusatz von weniger Baryt und Alkohol giebt einen Niederschlag, $16(C_6H_{10}O_5)_8BaO + H_2O$.

Pseudo-Inulin-Kalk, $16(C_6H_{10}O_5)\frac{1}{2}CaO + H_2O$, entsteht in mit Kalk versetzten Lösungen durch Alkohol.

Pseudo-Inulin-Bleioxyd, $16(C_6H_{10}O_5)19PbO + H_2O$, entsteht mit ammoniakalischem Bleiessig, muss (wie nach TANRET derartige Bleiniederschläge überhaupt) mit Ammoniak gewaschen werden.

Inulenin, $10(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O = C_{60}H_{104}O_{52}$. Bildet polarisirende Nädelchen. Ist in 8 Thln. Wasser löslich. $(\alpha)_D = -29\cdot6°$. Kaltes Barytwasser fällt es nicht aus, aber heiss concentrirtes und Alkohol.

Inulenin-Baryt, $10(C_6H_{10}O_5)5BaO + 2H_2O$.

Inulenin-Kalk, $10(C_6H_{10}O_5)5CaO + 2H_2O$.

Inulenin-Bleioxyd, $10(C_6H_{10}O_5)12PbO + 2H_2O$.

Helianthenin (862), $12(C_6H_{10}O_5) + 3H_2O = C_{72}H_{126}O_{63}$. Mikroskopische, zu Kugeln vereinigte Nadeln. In gleichen Theilen Wasser, auch in schwächerem Alkohol löslich. Schmp. 176°. $(\alpha)_D = -23\cdot5°$. Gährt schwierig mit Bierhefe. Liefert bei der Inversion Lävulose und Dextrose.

Synanthrin, $8(C_6H_{10}O_5) + H_2O = C_{48}H_{82}O_{41}$. Amorph. In Wasser und schwächerem Alkohol sehr löslich. Schmp. 170°. $(\alpha)_D = -17°$. Gährt. Liefert bei der Inversion Lävulose und Dextrose. Ausser obigen Stoffen ist Rohrzucker in den Topinamburknollen enthalten.

Nach TANRET ist die früher hergestellte Synanthrose ein Gemenge aller dieser Stoffe gewesen, Inuloïd ist wohl als Gemenge der leichter löslichen Stoffe zu betrachten.

Die Reihe: Inulin, Pseudoinulin, Inulenin, Helianthenin, Synanthrin erinnert sehr an die aus der Stärke entstehenden Stoffe.

Lävosin, $4C_6H_{10}O_5 = C_{24}H_{40}O_{20}$.

Ein dem Inulin sowie besonders den Stoffen Triticin, Irisin, Sinistrin, Scillin sehr ähnlicher bisher amorph erhaltener Körper aus Roggen, Weizen, Gerste, Mais (nicht aus Hafer).

Nach TANRET (863) extrahirt man Roggenmehl mit 50proc. Alkohol und befreit das Extract durch Zusatz von starkem Alkohol und wenig Baryt von anderen Stoffen. Mehr Baryt fällt Lävosin-Baryt aus, dieser wird abfiltrirt und mit Kohlensäure zersetzt. Man filtrirt und fällt die von Resten Baryt befreite Lösung mit Alkohol. Bei 110° ist es $4C_6H_{10}O_5 = C_{24}H_{40}O_{20}$ (kryoskopisch controlirt). An der Luft wird es zu $C_{24}H_{40}O_{20} + 4H_2O$. Amorph, fast geschmacklos, sehr löslich in Wasser und schwachem Alkohol, nicht in starkem Alkohol. Schmp. gegen 160°. Dreht links, $(\alpha)_D = -36°$. Multirotation ist nicht vorhanden. Temperaturerhöhung ist ohne Einfluss. Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und gährt nicht. Diastase ist ohne Wirkung. Verdünnte Säuren invertiren sehr leicht. Auch Wasser bringt Hydrolyse hervor. Es entstehen hierbei ca. $\frac{3}{4}$ des Lävosins an Lävulose, und der Rest ist eine wenig rechts drehende Glycose.

Lävosin-Baryt, $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$, entsteht mit Ueberschuss an Baryt. Wasser zerlegt es zu $C_{24}H_{38}BaO_{20}$. Die Niederschläge bleiben bei Gegenwart von Zucker so lange gelöst, bis auch der Zucker mit Baryt verbunden ist.

Lävosin-Kalk, $C_{24}H_{38}CaO_{20}$, entsteht mit Kalk und Alkohol.

Bleizucker fällt nicht, aber Bleiessig mit Alkohol geben

Lävosin-Bleioxyd, $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, und ammoniakalischer Bleiessig giebt $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$.

Lävosin-Triacetat, $C_{24}H_{28}O_8(C_2H_3O_2)_{12}$ oder $4[C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3]$ und

Lävosin Tetracetat, $4[C_6H_6O(C_2H_3O_2)_4]$, entstehen mit Acetanhydrid und essigsaurem Natron resp. Chlorzink.

Rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure geben etwas explosive Nitrate.

Verdünnte Salpetersäure giebt Oxalsäure und keine Schleimsäure.

Lävulin, $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{18}H_{32}O_{16}$.
β-Lävulin. Secalose.

Ein krystallisirtes Lävulin obiger Zusammensetzung haben E. SCHULZE und FRANKFURT (864) aus unreifen Roggenpflanzen hergestellt, indem sie das weingeistige Extract mit Strontiumhydroxyd kochten, aus dem abfiltrirten Niederschlage den Strontian mit Kohlensäure entfernten und die abgedampfte Lösung mit Alkohol behandelten. Mikroskopische, hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, optisch inaktiv. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Erwärmen mit Säuren macht es reducirend und bringt Linksdrehung hervor.

In einer neueren Mittheilung (864a) wird $(\alpha)_D$ des β-Lävulins zu — 28·6° und $(\alpha)_D$ der entstehenden Glycose zu — 81° angegeben. Hiernach, sowie nach der Resorcinreaction und dem Schmelzpunkt des Osazons (205°) ist die hydrolytisch gebildete Glycose d-Fructose.

Phleïn, aus *Phleum pratense* und *Baldinghera arundinacea,*
Graminin aus *Trisetum alpestre, Agrostis, Festuca* etc.,
Triticin aus *Dracaena rubra*

sind Kohlenhydrate, welche EKSTRAND und JOHANSON (865) herstellten, indem sie den mit Bleiessig gereinigten und mit Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Saft der obigen Pflanzen, resp. Knollen, mit Alkohol fällten (s. Inulin), und die Niederschläge mit Alkohol auswuschen und trockneten. Es sind weisse Pulver, welche in kaltem Wasser weniger, in heissem sehr leicht löslich sind. Sie reduciren erst nach dem Erwärmen mit Säure, und bei der Hydrolyse bilden sie, wenigstens zum grössten Theil, Lävulose. Die Drehung ist links, zum Theil die gleiche, zum Theil höher als diejenige des Inulins:

Phleïn	$(\alpha)_D$ = — 47·94°	Schmp. 215°
Graminin	$(\alpha)_D$ = — 44·47°	„ 220°
Triticin	$(\alpha)_D$ = — 36·61°	„ 140°.

Die Molekulargewichte und die daraus berechneten Formeln sind nach EKSTRAND und MAUZELIUS' (866) kryoskopischen Versuchen folgende:

Phleïn	$C_{90}H_{150}O_{75}$
Graminin	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Triticin	$C_{36}H_{60}O_{30}$

oder ähnliche.

Irisin, Triticin, Sinistrin.

Ganz neuerdings hat KELLER (867) aus den Wurzeln resp. Rhizomen von *Iris pseudacorus, Triticum repens* und *Scilla maritima* die Kohlenhydrate hergestellt, indem er den Saft direkt durch Pressen oder durch Erwärmen der mit etwas kohlensaurem Kalk zerquetschten Substanzen mit Wasser und Pressen gewann, beigemengten Schleim mit etwas Alkohol und mit mehr Alkohol die rohen Kohlenhydrate gewann. Aus diesen wurden durch Wiederlösen in Wasser und Zusetzen von gesättigtem Barytwasser die reinen Substanzen gewonnen und durch fractionirtes Fällen in verschiedene Theile zerlegt. Hierbei stieg die specifische Drehung, und schliesslich wurden die als Barytverbindungen schwerst löslichen Stoffe krystallisationsfähig, indem wässrige, mit nicht zu viel Alkohol versetzte Lösungen Sphärokrystalle gaben. So wurde erhalten:

Irisin aus *Iris pseudacorus,* Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$. Specifische Drehung $(\alpha)_D$ = — 54·1° in concentrirter, — 56·0° in verdünnter Lösung.

Triticin aus *Triticum repens.* Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$. Specifische Drehung $(\alpha)_D = -49{\cdot}5°$ in concentrirter, $-50{\cdot}6°$ in verdünnter Lösung. Hiernach erklärt KELLER diese Substanzen für identisch.

Sinistrin aus *Scilla maritima.* Specifische Drehung $(\alpha)_D = -44$ bis $48°$. KELLER erklärt dies Sinistrin als wahrscheinlich identisch mit den obigen und nur noch etwas verunreinigt (s. Phleïn, Graminin, Triticin).

Alle drei Kohlenhydrate geben bei der Hydrolyse reine Lävulose.

Mir scheint aus den Untersuchungen über das Inulin und die ihm nahe stehenden Derivate hervorzugehen, dass die vielen einander sehr ähnlichen Stoffe sich entweder bei genügender Reinigung in Inulin und beigemengte andere Substanzen trennen lassen werden, oder aber es existirt eine Reihe von entweder aus Lävulosemolekülen allein oder aus Lävulosegruppen mit Hinzutritt von wenig oder mehr Dextrosegruppen gebildeten Condensationsprodukten. Hierauf deutet u. a. der Umstand, dass nach TANRET das Inulin $\frac{1}{13}$ der durch Hydrolyse entstandenen Glycosen an Dextrose liefert, das Lävosin liefert $\frac{1}{4}$ der Glycosen an Dextrose, und bei den Stoffen Pseudoinulin u. s. w. ist mehrfach angegeben, dass es gelungen ist, Dextrose in Krystallen zu bekommen, was doch auf nicht unbedeutende Mengen derselben deutet.

Die Stoffe mit höherer Drehung $[(\alpha)_D = -50°$ oder mehr) Irisin, Triticin (aus *Triticum repens*), Sinistrin (vielleicht), Phleïn, Graminin werden identisch sein und unter dem gemeinsamen Namen Irisin begriffen werden können. Sie liefern bei der Hydrolyse nur Lävulose.

Galactane (Handwörterb. VI, pag. 129).

β-Galactan, $nC_{12}H_{22}O_{11}$. Lupeose.

Das β-Galactan aus Lupinensamen haben E. SCHULZE (868), sowie SCHULZE, STEIGER und MAXWELL (869) untersucht. Es wurde aus einem mit Gerbsäure, Bleizucker, Phosphorwolframsäure gereinigten wässrigen Extracte durch Fällen des Syrups mit Alkohol bereitet. Weisses, amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, welches bei 100° im Wasserstoffstrom, ohne sich zu bräunen, Wasser verliert und dann Zahlen für $C_{12}H_{22}O_{11}$ giebt. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +138°$.

Beim Invertiren, welches nur langsam vor sich geht, entsteht erst Lävulose, und bei längerem Erhitzen Galactose und vielleicht noch eine andere Glycose (weder Glucose, noch Mannose, noch eine Pentose), und es scheint nach den früheren Versuchen, dass die Hälfte des β-Galactans aus einer Galactose-Gruppe besteht.

Mit Strontiumhydroxyd kann man die Lupeose ausfällen, dies ist ein Unterschied von der sehr ähnlichen Stachyose.

Die Lupeose scheint eine Zuckerart zu sein, freilich von ziemlich hohem Molekular-Gewicht, etwa $C_{24}H_{44}O_{22}$ oder $C_{36}H_{66}O_{33}$.

Aehnliche Stofte sind in den Samen der Wicke, Erbse, Ackerbohne enthalten [MAXWELL (870)].

Aus verschiedenen Eiweissstoffen, so Muskeln, Hühnereiweiss, hat PAVY (282a) durch Behandeln erst mit Kali, dann mit verdünnter Säure neuerdings nicht nur reducirende Stoffe, sondern auch mit Phenylhydrazin krystallisirte Osazone von circa 189 bis 190° Schmp. erhalten, welche er für Glycosazon oder eher Galactosazon hält. Auch bei der Pepsinverdauung erhält man nach PAVY Substanzen, welche Osazone liefern. Es sind mikroskopische Abbildungen der Osazone beigefügt.

Paragalactan.

Paragalactoaraban. Diese Substanz ist in Lupinensamen, sowohl im Korn als auch in den Schalen, enthalten und findet sich in dem Rückstande von mit Aether und mit sehr verdünnter Kalilauge, (wodurch β-Galactan und andere Stoffe entfernt werden) extrahirten geschälten Lupinensamen (868).

Wenn man obigen Rückstand mit 1½proc. Schwefelsäure kocht, so löst sich das Paragalactan, und man erhält Galactose und einen höher drehenden Zucker, welcher wahrscheinlich Arabinose ist.

Nach SCHULZE ist also in dem Lupinenrückstande ein Kohlenhydrat, welches aus Galactan und Araban in Verbindung oder als Gemenge besteht, und zwar in schwerlöslicher Form oder als Hemi-Cellulose, und SCHULZE nennt es Paragalactoaraban.

Aehnliche schwer lösliche Paragalactane sind auf gleiche Weise von MAXWELL (871) in Wicken, Bohnen, Erbsen, Sojabohnen gefunden, sie geben bei der Hydrolyse Galactose und daneben niedriger drehende Glycosen.

Amyloïd (Handwörterb. VI, pag. 123).

Diese in den Samen von *Tropaeolum majus*, *Paeonia Impatiens* enthaltene, mit Jod sich blau färbende Substanz hat WINTERSTEIN (872) aus vorher durch Extraction mit Aether, Alkohol, Ammoniak, 1proc. Natronlauge gereinigten, gepulverten Tropaeolum-Samen durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Alkohol hergestellt. Es löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit. Es giebt manche Reactionen der Stärke; es färbt mit Jod sich lebhaft blau, es dreht rechts, $(\alpha)_D = +93·5°$. Diastase greift es nicht an. Kupferoxyd-Ammoniak löst es. Salpetersäure und chlorsaurer Kalk zerstören es. Verdünnte Salpetersäure liefert Schleimsäure. Kochen mit verdünnten Säuren liefert Galactose und wahrscheinlich Xylose neben wenig Dextrose. Mannose entsteht hierbei nicht [REISS (873)]. Amyloïd gehört folglich nicht zu den Stärkederivaten.

Mannan.

Paramannan. Seminin.

In vielen Samenarten ist neben anderen Kohlenhydraten oder anstatt derselben (Inulin, Amyloïd, Stärke) als Reservestoff für die Keimpflanzen ein Kohlenhydrat vorhanden, welches bei der Hydrolyse Mannose oder Seminose liefert und von REISS Seminin oder Reserve-Cellulose genannt wurde. Jetzt ist der Name Mannan oder wegen der Schwerlöslichkeit Paramannan vorzuziehen.

Besonders in den Steinnüssen *(Phytelephas macrocarpa)* ist sehr viel in Wasser und Alkohol unlösliches Paramannan oder Seminin enthalten, welches sich in fast concentrirter Schwefelsäure löst, und auch beim Kochen der Steinnüsse mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hydrolytisch gelöst wird.

500 Grm. gemahlene, vorher mit Wasser ausgekochte und dann getrocknete Steinnussspähne werden nach REISS (873) mit 500 Grm. 70proc. Schwefelsäure gemischt; nach 24 Stunden wird 1 Liter Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Wenig Alkohol schlägt aus dieser linksdrehenden Flüssigkeit Verunreinigungen, mehr Alkohol mit Aether das Paramannan nieder, welches ausgewaschen und dann getrocknet wird. Weisses Pulver; es quillt in Wasser und löst sich unvollständig. 2proc. Schwefelsäure wandelt es beim Kochen hydrolytisch in Mannose um.

Das Paramannan ist in vielen anderen Samen von harter, hornartiger Beschaffenheit enthalten, so in den Dattelkernen, Kaffeebohnen, den Samen von *Chamaerops humilis*, *Allium Cepa*, *Asparagus off.*, *Iris pseudacorus*, *Foeniculum off.*, *Strychnos Nux vomica*, denn alle diese Samen liefern bei der Hydrolyse Mannose.

Keimpflanzen aus Datteln und anderen Pflanzen liefern dagegen keine Mannose.

Mannan ist ferner im Salepschleim enthalten, denn man erhält aus diesem durch Hydrolyse Mannose [GANS und TOLLENS (874), E. FISCHER und HIRSCHBERGER (875)]. Ferner fand E. SCHULZE (876, 877), dass die sogen. Cellulose aus Kaffeebohnen, Cocos- und Sesamkuchen beim Aufschliessen mit Schwefelsäure noch Mannose liefert, und dass sie also Paramannan enthält. Es ist somit Paramannan oder aber Mannose-Cellulose in diesen Samen enthalten.

Mannan hat VOSWINKEL (878) im Mutterkorn gefunden, er hält es für identisch mit DRAGENDORFF's Sklerotinsäure und Skleromucin.

Als weiche Masse findet sich Mannan nach LOEW und ISHII (746a) in den Samen von *Diospyros kaki*, sowie nach LOEW und TSUJI (746 a) in der Wurzel von *Conophallus konjaku*.

Ein FEHLING'sche Lösung reducirender Stoff (Glucose?) wird nach LOEW und ISHII (746a) bei der Hydrolyse von pflanzlichem Mucin aus der Yamwurzel gebildet.

Gummi aus Honig.

Ein rechtsdrehendes, der Gährung widerstehendes Gummi ist nach VON RAUMER (879) häufig im Bienenhonig enthalten, $(\alpha)_D = +59$ bis 68°. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren vermindert es seine Drehung und erlangt Gährfähigkeit.

Pflanzenschleim.

Diese Gruppe muss aufrecht erhalten und vielleicht durch Hinzufügung einiger Pectinstoffe (s. u.) erweitert werden. Sie begreift die in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Kohlenhydrate der Pflanzen, welche in ihren Lösungen eine dickliche, fadenziehende oder gallertartige Consistenz besitzen, so dass die nicht zu verdünnten Lösungen schwer fliessen oder auch zu einer Masse gestehen. Sie besitzen wahrscheinlich ein recht grosses Molekül, werden aber durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und hierbei dünnflüssig, und sie liefern dann Glycosen, (Pentosen und Hexosen). Zugleich scheiden sich häufig bei der Hydrolyse Cellulose oder der Cellulose ähnliche Substanzen in unlöslichen Flocken ab.

Die Pectinstoffe haben zum grossen Theile ganz ähnliche Eigenschaften und Zusammensetzung.

POHL (880) fand, dass die in Wasser gelösten Schleimarten und ähnliche Substanzen durch Zusatz von leicht löslichen Salzen mehr oder weniger gefällt werden, und dass sie in dieser Hinsicht sich verschieden verhalten. Einige Schleimlösungen werden schon durch Zusatz der gesättigten Salzlösungen, andere erst durch Eintragen von trocknem Salz bis zur Sättigung der ganzen Flüssigkeit gefällt. So werden Salepschleim, Pectin, Dextrin, Licheninstärke (Lichenin, Handwörterb. VI, pag. 123), lösliche Stärke durch Sättigen mit Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Ammonsulfat, Ammonphosphat gefällt; Carragheen-Schleim durch Ammonsulfat, Ammonphosphat, Kaliumacetat;

Traganth-Schleim, Althaea-Schleim, Leinsamen-Schleim, Quittenschleim durch Ammonsulfat; Gummiarabicum und arabinsaures Natrium werden durch keins dieser Salze gefällt.

Diese Fällung durch Salze lässt sich zur Darstellung und Reinigung und vielleicht zur Trennung der Schleime anwenden. Man filtrirt die Fällungen ab, löst sie in Wasser und bringt die Lösung in Pergamentpapierschläuche, welche in Wasser gehängt werden. Hierbei diffundirt im Laufe einiger Tage das Salz fort, und es bleibt die Lösung des reinen Schleims.

Pflanzenschleim wird durch Congoroth und Corallin-Soda gefärbt (881), s. a. verschiedene Farbenreactionen auf Pectin, Pflanzenschleim etc. von MANGIN (882) und Bemerkungen dazu von TROMP DE HAAS (883).

Salepschleim.

Aus dem Salepschleim wird nach POHL (880) durch Zusatz von Salzlösung und nachher festem Salze erst ein schwerer löslicher, den Gallertcharakter des Schleims bedingender Körper (α-Schleim) und später ein mehr gummiartiger Körper (β-Schleim) gefällt. Im *Salep german.* ist α-Schleim nicht vorhanden.

In den aus Salepschleim durch Hydrolyse entstehenden Glycosen ist nach GANS und TOLLENS (874), sowie FISCHER und HIRSCHBERGER (875) Mannose enthalten. Daneben findet sich Dextrose, (wenigstens erhielten GANS und TOLLENS durch Oxydation Zuckersäure).

Pectinstoffe (Handwörterb. VI, pag. 148).

(Den früher beschriebenen Stoffen ist die Gallertsäure von REGNAULT (884) beizugesellen). Schon lange wurde, wie früher schon angegeben ist, vermuthet, dass die sogen. Pectinstoffe dem Pflanzenschleim sehr nahe stehen oder zu ihnen zu rechnen seien. Besonders schien dies daraus hervorzugehen, dass einige, besonders die Metapectinsäure SCHEIBLER's, sowie die aus Rüben von REICHARDT (885) hergestellten Stoffe (Pararabin), die beiden Eigenschaften, welche von FREMY den Pectinstoffen zugeschrieben wurden, nämlich eine Zusammensetzung, welche durch Mindergehalt an Wasserstoff von derjenigen der Kohlenhydrate differirt, und die Nichtüberführbarkeit in Glycosen, nicht besitzen, vielmehr die Zusammensetzung von Kohlenhydraten zeigen und sich durch Hydrolyse in reducirenden Zucker überführen lassen. BAUER (886) hatte demgemäss ebenfalls schon vermuthet, dass Pectinstoffe und Pflanzenschleime zusammengehören.

BAUER fand in einer Reihe von Analysen von Birnen- und Aepfelpectin nach richtiger Berechnung von TROMP DE HAAS und TOLLENS (883) Verhältnisse von Wasserstoff zu Sauerstoff wie 1:7 bis 1:9 oder 10, also meist nahezu die Verhältnisse von 2H:O, und dasselbe war der Fall mit Pectin aus Aepfeln, Kirschen, Rhabarberstengeln, Johannisbeeren, Reine-Clauden, Steckrüben, welche TROMP DE HAAS und TOLLENS (883) untersuchten, denn es finden sich die Verhältnisse H:O zwischen 1:7·3 und 1:9·0, und HERZFELD (887) fand ein Verhältniss 1:8·96 in Pectinsubstanz aus Zuckerrüben.

Diese Pectinstoffe sind ausnahmslos durch Hydrolyse in reducirende Stoffe übergeführt worden.

Man kann somit die Zusammensetzung der Pectinstoffe als annähernd gleich der von Kohlenhydraten annehmen; ob die Gleichheit vollkommen ist oder nicht, ist augenblicklich nicht zu entscheiden.

Hier kommt besonders in Betracht, dass viele Pectinsoffe (diejenigen, welche aus dem ursprünglich neutralen Pectin hervorgehen und wohl hydrolytische Produkte sind) die Eigenschaft schwacher Säuren besitzen, und man folglich geneigt ist, die Gegenwart von Carboxyl, COOH, anzunehmen. Naturgemäss bedingt Carboxyl, COOH, statt der COH-Gruppe der Kohlenhydrate einen Ueberschuss von Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff. Dieser ist jedoch sehr gering, wenn die Formel der Pectinstoffe eine grosse ist, so würde z. B. dem Kohlenhydrat $(C_6H_{10}O_5)_{10}$ eine Pectinsäure $(C_6H_{10}O_5)_9 \cdot C_6H_{10}O_6 = C_{60}H_{100}O_{51}$ mit C = 44·01, H = 6·11, O = 49·88, d. h. ein Verhältniss H:O = 1:8·16, entsprechen, und die Analyse wird kaum im Stande sein, dies nachzuweisen.

Wenn dies der Fall ist, gehören die Pectinsäuren (und Gummisäuren s. u.) zu den Glucosido-Glyconsäuren (s. pag. 676).

Bei der Hydrolyse der Pectinstoffe werden dann neben wirklichen Kohlenhydraten, seien es Pentosen oder Hexosen, auch Säuren, welche den Glyconsäuren verwandt oder mit ihnen identisch sind, entstehen müssen, und somit ganz ähnliche Verhältnisse stattfinden, wie sie z. B. O'Sullivan bei dem Abbau von Gummi arabicum und Gedda-Gummi, welche ebenfalls sauer reagiren und vielleicht zu den Pectinstoffen gerechnet werden müssen, gefunden hat.

Der Abbau der Pectinstoffe durch Hydrolyse ist ganz ähnlich demjenigen der Stärke, nur entstehen bei der Stärke ausschliesslich Gruppen mit COH, bei dem Pectin dagegen mag neben vielen der letzteren auch eine (oder einige) solche mit COOH sich bilden.

Hierbei wird der sehr hoch zusammengesetzte, durch vollkommene gegenseitige Bindung der verschiedenen Hydroxyle neutrale Stoff (Pectin) durch geringe Hydrolyse, wobei eine Carboxylgruppe frei wird, sauer und somit löslich in verdünntem Ammoniak oder Natron (Parapectinsäure); durch fortschreitende Hydrolyse und vielleicht Abspaltung einzelner Gruppen wird die Substanz löslicher (Metapectinsäure), und schliesslich entstehen Glycosen und daneben eine geringe Quantität einer Glyconsäure.

Ob dies zutrifft, ob also in der Metapectinsäure oder Arabinsäure eine Carboxylgruppe mit den oben daraus gezogenen Consequenzen hinsichtlich der Zusammensetzung sich findet, lässt sich jetzt nicht bestimmt entscheiden.

Jedenfalls sind die alten complicirten Formeln der Pectinstoffe mit viel zu weitem Verhältniss von Wasserstoft zu Sauerstoft, wie z. B. $C_{32}H_{48}O_{32}$ mit 1:10·67, zu verlassen.

Von den Einzel-Resultaten neuerer Forschungen über Pectinstoffe möge folgendes erwähnt werden.

Aus Apfelsinensaft hat Herzfeld (888) durch Fällung mit Alkohol etc. Pectin erhalten. Dies quoll in ammoniakalischem Wasser auf und zeigte sich optisch inaktiv, wurde aber nach längerer Zeit rechtsdrehend.

Aus Zuckerrohrsaft hat Winter (889) Pectinstoffe abgeschieden.

Wohl und Nissen (890) kochten Rübenmark, welches durch Auswaschen von Rübenbrei mit Wasser unterhalb 50° C. hergestellt war, mit Wasser längere Zeit und erhielten durch Abdampfen eine amorphe Masse, aus welcher bei der Hydrolyse Arabinose [s. a. Weisberg cit. nach (890)] und beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure gewonnen wurde.

Herzfeld (891) hat die Pectinsubstanzen aus Zuckerrüben sehr genau untersucht, indem er aus dem durch langes Kochen erhaltenen wässrigen Auszuge von rohen, unterhalb 50° ausgewaschenen, zerkleinerten Zuckerrüben das Pectin mit Bleiessig ausfällte, den Niederschlag auswusch, darauf mit Oxalsäure zersetzte und die so in Freiheit gesetzte Pectinsäure mit Alkohol fällte.

Die so erhaltene, sauer reagirende und Natron sättigende Substanz spricht Herzfeld als Parapectinsäure an, sie drehte stark rechts, $(\alpha)_D = +290$ bis 300°, gab 14·2 % Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure und 13·25 % Schleimsäure beim Behandeln mit Salpetersäure, sie enthielt also nach der gewöhnlichen Annahme (s. pag. 658) Galactan und Pentosan (vielleicht, weil saure Eigenschaften vorhanden sind, daneben noch Carboxyl haltende Gruppen).

Diese Parapectinkörper sind von Herzfeld mit Kalk nach Scheibler's Methode und auch mit Salzsäure in Metapectinsäure übergeführt, und aus dieser sind ebenfalls Schleimsäure und Furfurol erhalten.

Versuche, den Schleimsäure gebenden und den Furfurol gebenden Körper zu trennen, haben zu keinem ganz definitiven Resultat, wohl aber zur Concentrirung des Furfurol gebenden Körpers geführt. Löst man das Parapectin in Wasser mit etwas Ammoniak unter Erwärmen, so fällt Chlorcalcium flockige mit Wasser, Alkohol und Aether zu behandelnde Niederschläge, welche bis 40 % Furfurol geben, also fast so viel wie z. B. Holzgummi (s. d.)

Weisberg (892) glaubt, dass die Pectinsubstanzen der Zuckerrüben bei der gewöhnlichen Diffusionsarbeit der Fabriken nur zum geringen Theil in Lösung gehen, und dass dieser Antheil grösstentheils bei der Kalk-Kohlensäure-Scheidung niedergeschlagen wird.

Ein ähnliches Produkt (s. Pararabin von Reichardt) wird aus den Rüben gewonnen, wenn man 500 Grm. ausgewaschene Schnitzel, 1000 Grm. Wasser und 50 Grm. concentrirte Salzsäure eine Stunde lang auf 70° C. erhitzt. Nach dem Neutralisiren mit Soda fällt Alkohol die Parapectinsäure aus, deren Menge etwa 4 % der trocknen Schnitzel entspricht. Zur Reinigung wurde diese Pectinsubstanz in ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gelinde erwärmt und dann wieder mit Alkohol gefällt. Diese Substanz drehte stark rechts und gab 29·6 % Schleimsäure und 4 % Furfurol.

Andrlik (892a) hat für ein solches mit 8 proc. Salzsäure aus Rübenschnitzeln gewonnenes Produkt $(\alpha)_D = +214$ bis 220° gefunden.

R. W. Bauer hat durch Hydrolyse von Birnenpectin (893) Galactose, von Apfelpectin (894) Xylose erhalten.

Tromp de Haas und Tollens (883) geben genau die Bereitung von Pectin aus den oben genannten Materialien an, sie kochen die Säfte der Früchte auf, filtriren, fällen mit Alkohol und waschen den Pectinstoff mit Alkohol und Salzsäure, dann Alkohol und Aether aus. Wiederlösen und neues Fällen mit Salzsäure und Alkohol verringert den Gehalt an Asche. Steckrüben wurden gerieben und mit Wasser extrahirt, dann wurde die Masse mit 1 proc. Salzsäure gekocht, und das abgepresste Liquidum mit Alkohol und Salzsäure gefällt etc. (Metapectinsäure.) Die Ausbeute ist stets gering. Alle Pectine gaben Pentosenreaction, und aus Apfelpectin wurde Arabinosazon erhalten, aus Steckrübenpectin auch Schleimsäure (Galactan).

Bei der Hydrolyse dieser Pectine schieden sich stets Flocken ab, welche (neben Cellulose) noch kohlenstoffreichere Körper enthielten.

HELLRIEGEL und HERZFELD (895) fanden in Zucker-Rüben, welche unter verschiedenen Verhältnissen gezogen waren, 0·05 bis 0·17 ℔ Substanzen, welche in Wasser löslich, in Alkohol nicht löslich waren, also wohl meist Pectinsubstanzen, und zwar in grösster Menge in den Rüben, welche viel Stickstoffdüngung erhalten hatten.

Das Gestehen von pectinhaltigen Lösungen zur Gallerte (so das Erstarren von Fruchtgelees) erklären BERTRAND und MALLÈVRE (895 a) wie früher FREMY, durch Wirkung eines in den betreffenden Pflanzenstoffen, z. B. den Möhren, enthaltenen Fermentes, der Pectase, auf die in Lösung befindlichen Pectinstoffe; hierbei ist stets die Gegenwart von Calciumverbindungen nöthig, denn, falls diese in den Flüssigkeiten fehlen, findet das Coaguliren nicht statt. Die Coagulation wird durch die Gegenwart von irgend erheblichen Mengen unorganischer und auch organischer Säuren verhindert.

Die Pectase ist nicht unlöslich, sondern, wenn auch langsam, löslich.

Callose nennt MANGIN (895 b) eine gallertartige, vielleicht den Pectinkörpern zuzurechnende Substanz, welche sich als beim Auflösen in Säuren zurückbleibendes Gerüst in krystallinischen Ablagerungen von kohlensaurem Kalk in Pflanzen, z. B. den Blättern von *Urtica* findet.

Produkte aus Gummi-Arten (Handwörterb. VI, pag. 132).

O'SULLIVAN (896) hat das Gedda-Gummi, welches dem Gummiarabicum nahe steht, aber von ihm verschieden ist, untersucht und gefunden, dass es im Gegensatz zu dem nach O'SULLVAN stets linksdrehenden Gummiarabicum (SCHEIBLER fand bekanntlich bald Links-, bald Rechtsdrehung) fast immer Rechtsdrehung besitzt, übrigens ein gemengtes Produkt ist, dessen Drehung je nach den untersuchten Sorten und in den verschiedenen durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhaltenen Portionen $(\alpha)_D = +45$ oder $+54°$ war. Das Gummi besteht aus den Kalium-Calcium-Magnesiumsalzen einer Reihe von Säuren, welche O'SULLIVAN als bestehend aus

Geddasäure $C_{23}H_{32}O_{19}$
Galactan $C_{12}H_{20}O_{10}$
Arabinon $C_{10}H_{16}O_8$ (Araban)

sich denkt, und von welchem z. B. die

Tetrarabinan-trigalactan-gedda-Säure,

$$(C_{10}H_{16}O_8)_4 \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot C_{23}H_{32}O_{19}$$

ist. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren werden sie hydrolysirt, und es entsteht Arabinose, nachher Galactose, und schliesslich möchte auch Gedda-Säure *(geddic acid)* von der Formel $C_{23}H_{38}O_{22}$ (= $C_{23}H_{32}O_{19} + 3H_2O$) frei werden. O'SULLIVAN denkt sich also den Abbau der Gummiarten ähnlich, wie den Abbau der Stärke (s. a. Pectinstoffe). Aus Gedda-Säure wird dann Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ (wohl besser Araban zu nennen) abgespalten (s. pag. 735).

Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$.

Allgemeines über Cellulose, Hemi-Cellulose etc.*)

Unter dem Namen Cellulose verstand man bisher im allgemeinen die in den Zellwänden der Pflanzen vorkommende Substanz, deren Zusammensetzung

*) Ganz neuerdings ist von CROSS und BEVAN ein umfassendes, sehr sorgfältig bearbeitetes Buch über Cellulose erschienen, welches sehr viele Einzelheiten über Cellulose, Oxycellulose, Gespinnstfasern und ihre Eigenschaften u. s. w. bringt (896 a). Der Kürze der Zeit halber können hier nur wenige Notizen daraus mitgetheilt werden.

durch die Formel $nC_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird, und welche dadurch charakterisirt ist, dass sie gegen verdünnte Alkalien und verdünnte Säuren selbst beim Kochen und gegen das Gemenge von chlorsaurem Kali und Salpetersäure (SCHULZE's Gemenge) resistent ist, sowie dass sie, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, beim nachfolgenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Dextrose (d-Glucose) liefert. Ferner ist sie durch das Verhalten zu verschiedenen Reagentien, besonders durch die Blaufärbung mit Jod und concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Jod und Chlorzink, und durch die Löslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak (SCHWEIZER's Reagens), sowie in Chlorzink und Salzsäure charakterisirt.

Cellulose ist hiernach ein polymerisirtes Anhydrid der d-Glucose, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Es hat nun den Anschein, als ob dieser Begriff erweitert werden muss, denn es sind, besonders durch die Forschungen von E. SCHULZE (896a), aus Kaffeebohnen, aus Cocoskuchen und Sesamkuchen Körper von obigen Eigenschaften bekannt, welche bei der Hydrolyse mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure neben Dextrose auch Mannose und andere Glycosen liefern.

In diesen Fällen hat folglich die »Cellulose« (Galactose hat E. SCHULZE bisher nicht in diesen »Cellulosen« gefunden) nicht nur ein Anhydrid der Dextrose, sondern auch ein Anhydrid der Mannose etc. enthalten, und zwar sind diese Anhydride entweder neben einander als Gemenge vorhanden oder aber zu einem gemeinschaftlichen Anhydride verbunden, welches Dextrose, Mannose (und auch Pentosen) liefern muss.

Es empfiehlt sich, falls man die Existenz von einerseits nur Dextrose und andererseits nur Mannose etc. liefernden »Cellulosen« annimmt, diese als Dextroso-Cellulose und Mannoso-Cellulose etc. zu unterscheiden; falls man aber glaubt, dass es Complexe giebt, in welchen zugleich anhydrische Dextrose- und Mannose-Gruppen etc. als Verbindung enthalten sind, diese Substanzen als Gluco-Manno- etc. Cellulosen zu bezeichnen.

Der Ausdruck »Cellulose« wird auf diese Weise folglich zu einem Collectivbegriff, unter welchem die Anhydride mehrerer Glycosen in jener Form gefasst werden, in welcher sie die Eigenschaft, von verdünnten Säuren und Alkalien kaum oder gar nicht angegriffen zu werden, besitzen.

Uebrigens ist zu bemerken, dass GILSON (896b) den Begriff »Cellulose« auf das durch Säuren und Alkalien schwer angreifbare Kohlenhydrat beschränkt, welches nur Dextrose liefert, und dass er die zugleich Dextrose und Mannose liefernde Substanz durch Lösen in SCHWEIZER's Reagens und partielles Ausfällen mit Kohlensäure in 2 Theile trennen konnte; die (Dextrose liefernde) eigentliche Cellulose wurde gefällt, die Mannose liefernde Substanz blieb gelöst und wurde durch Abdampfen und nachfolgendes Extrahiren mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Letztere Substanz lieferte nur Mannose und gab mit Jod und Schwefelsäure keine Blaufärbung (letzteres wird von E. SCHULZE (896c) in Abrede gestellt).

Dieser Mannose liefernde Stoff ist also etwas löslicher als Cellulose und wird, falls man ihn nicht »Mannose-Cellulose« nennen will, Paramannan genannt, wie GILSON vorgeschlagen hat.

Von den bisher betrachteten Stoffen stehen der Cellulose am nächsten die als Para-Galactan oder Para-Mannan beschriebenen, nicht in Wasser und nur schwierig in concentrirterem Alkali löslichen Substanzen, und E. SCHULZE

schlägt vor, diese relativ schwer löslichen Para-Glycosane als »Hemi-Cellulosen« zusammenzufassen.

HOFFMEISTER hat einige dieser Stoffe, soweit sie der Cellulose-Reihe angehören, Cellulose-Gummi genannt, und ebenso könnte man von Manno-Cellulose-Gummi etc. sprechen.

Für einige dieser Stoffe ist von REISS der Name »Reserve-Cellulose« vorgeschlagen worden, weil sie sich in den Samen vieler Pflanzen finden, beim Keimungsprozess der Samen löslich werden und der jungen Pflanze das Wachsthum ermöglichen.

Mir scheint, dass der Name Hemi-Cellulose, indem man von der (z. B. in den Samenschalen) wohl nicht immer zutreffenden Eigenschaft, als Reservenahrungsstoff zu dienen, absieht, vorzuziehen ist.

Der Umstand, dass die mit der Cellulose zusammen vorkommenden »Hemicellulosen« sehr schwer durch Lösungsmittel, wie Kalilauge, von der Cellulose zu trennen sind, lässt sich übrigens dadurch leicht erklären, dass man Verbindungen zwischen Cellulose (oder den Cellulosen) und den Hemicellulosen annimmt, welche schwer zu lösen sind.

Das Molekül der Cellulose wird sehr gross sein, dasjenige der Hemicellulosen oder Para-Glycosane kleiner, dasjenige der Meta-Glycosane noch kleiner, aber immerhin, wie die kryoskopischen Bestimmungen gezeigt haben, noch bedeutend grösser als diejenigen der Biosen und der einfachen Glycosen.

Theoretisch lassen sich von jeder Hexose (vielleicht auch Pentose) ein Di-Saccharid (eine Biose), $C_{12}H_{22}O_{11}$, dann ein oder mehrere Glycosane von mässig hohem Mol.-Gew., und ein oder mehrere Hemicellulosen (Paraglycosane) und schliesslich vielleicht auch eine Cellulose ableiten.

Als Constitutionsformeln der gewöhnlichen Cellulose kann man sich solche denken, welche zwischen den Einzelgruppen C_6 mehrfache Bindungen mittelst Sauerstoffs enthalten. Etwa folgendermaassen:

```
   O  H  H  H  H  H₂
a) C—C—C—C—C—C
                \ /
   H OH OH OH  O O H  H  H  H  H₂
                \/
                C—C—C—C—C—C
                         \ /
               H OH OH OH O O H  H  H  H  H₂
                          \/
                          C—C—C—C—C—C
                                   \ /
                        H OH OH OH O O H  H  H  H  H₂
                                   \/
                                   C—C—C—C—C—C b)
                                   H OH OH OH OH OH
```

Man sieht, dass die C-Atome durch die beiden Sauerstoffaffinitäten der hydratisirten ursprünglichen COH-Gruppe aneinanderhängen, und man muss die am Ende der Kette (seien es nur 4, seien es, wie es wahrscheinlich ist, sehr viele Glieder) bei a und b befindlichen Atome auf gleiche Weise cyklisch an einander fügen; so entsteht bei 4 Einzelgruppen $C_{24}H_{40}O_{20}$, bei 20 Einzelgruppen $C_{120}H_{200}O_{100}$.

Die doppelte Sauerstoffbindung zwischen den Einzelgruppen würde die Festigkeit des Cellulosemoleküls erklären. Bei der Hydrolyse werden die Bindungen successiv gesprengt, bis zuletzt Glucose

```
 C —— C —— C —— C —— C —— C
H₂OH HOH  HOH  HOH  HOH  HO
```

entsteht. Die Existenz von 3 Hydroxylen in der Cellulose entspricht der Bildung von Cellulose-Trinitrat (Hexanitrat bei Annahme der Formel mit C_{12}). Bei der Bildung des nur durch langes Kochen mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink herzustellenden Penta-Acetates muss je eine Sauerstoffbindung gesprengt werden.

Darstellung der Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$.

Wenn es auch, falls es sich um Darstellung reiner Cellulose handelt, am einfachsten ist, Baumwolle mit Wasser, verdünntem Alkali oder Soda, Alkohol und Aether von etwaigen Beimengungen zu befreien, so kann man auch manche andere Substanz zur Herstellung benutzen. So z. B. Papier aus Leinenfasern, und CROSS und BEVAN geben u. A. an, dass reine Flachsfaser chemisch identisch mit der Baumwollfaser ist. In den verholzten Fasern ist die Cellulose mit incrustirender Substanz, welche häufig »Lignin« genannt wird, welche stets gemengter Natur ist, u. a. hydrolytisch Pentosen (bes. Xylose) liefert, und also Pentosan enthält, vermischt und verbunden; es bedarf sehr energischer Reagentien, welche aber auf die Cellulose ebenfalls theilweise verändernd wirken, um von diesen Beimengungen die Cellulose zu befreien. S. Bestimmung der Cellulose.

Die industriell zum Zweck der Papierbereitung hergestellte »Cellulose« aus Holz ist zwar für jenen Zweck sehr geeignet, aber noch nicht frei von anderen Stoffen, so fanden in Natron-Cellulose (897) BENEDICT und BAMBERGER (898) ca. 0·3 % Methyl als Methoxyl, und GÜNTHER, DE CHALMOT und TOLLENS (899) sowie FLINT und TOLLENS (900) fanden 5 bis 6 % Pentosan darin. Aehnliches ist von der nach MITSCHERLICH u. A. aus Fichtenholz hergestellten Sulfit-Cellulose zu berichten.

Nach LIFSCHÜTZ (944) scheidet ein Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser aus Holz reine Cellulose ab, z. B. ein solches mit 32 % H_2SO_4 und 18 bis 20 % HNO_3. Erwärmt man 1 Thl. Kiefernholz in Stückchen 14 bis 16 Stunden lang mit 10 bis 15 Thln. des Gemisches auf 40 bis 50° C. und wäscht dann in der Hitze mit Wasser und verdünnter Sodalösung, so erhält man eine weisse, faserige Masse von reiner Cellulose.

Das **Tunicin** (s. Handwörterb. VI, pag. 144) oder die Thiercellulose aus Ascidienmänteln ist nach WINTERSTEIN (901) [s. a. SCHÜTZE (902)] völlig identisch mit pflanzlicher Cellulose, es liefert bei der Hydrolyse gewöhnliche Dextrose, vielleicht daneben etwas eines anderen Zuckers. Auch nach HOPPE-SEYLER (902a) ist das Tunicin der Tunicaten gewöhnliche Cellulose. Nach AMBRONN (903) kommt diese Cellulose auch bei vielen anderen Thieren, Copapoden, Spinnen, Heuschrecken, Bienen, Crustaceen, Sepia etc. vor.

Die Pilze *Polyporus* und *Agaricus campestris* und die Bacterien halten nach DREYFUSS (904) wirkliche Cellulose, welche dem Schmelzen mit Kali nach LANGE widerstand und sich durch Aufschliessen mit fast concentrirter Schwefelsäure in Glycose umwandeln liess, daneben waren Pentosen-Gruppen vorhanden.

WINTERSTEIN (905) dagegen fand 2·5 bis 3·9 % oder mehr Stickstoff in der aus Pilzen hergestellten Substanz. Sie enthielt etwas Glycose und daneben Essigsäure, [s. a. TSCHIRCH (906), welcher für den stickstoffhaltigen Stoff den Namen Mycin vorgeschlagen hat].

Nach GILSON (907) ist die Substanz, welche man aus den Pilzen *Claviceps purpurea* und *Agaricus campestris* nach den zur Isolirung der Cellulose dienenden Methoden (u. a. Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, Schmelzen mit Kali) erhält, nicht Cellulose, sondern das stickstoffhaltige Mycosin, welches nach $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$ oder ähnlich zusammengesetzt ist, und die Substanz der Pilze, welche das Mycosin liefert, ist nach GILSON (908) identisch mit dem Chitin.

Mit concentrirter Salzsäure liefern nach GILSON und nach WINTERSTEIN diese Substanzen Glycosamin, welches bekanntlich aus Chitin bei gleicher Behandlung entsteht.

Eigenschaften der Cellulose.

Vor Kurzem ist es GILSON (910) geglückt, Cellulose in Sphärokrystallen oder in kleinen Nadeln zu erhalten, indem er reine Cellulose oder auch Dünnschnitte von Pflanzen, welche er vorher durch Auswaschen mit Kali etc. vom Zellinhalt befreit hatte, mit SCHWEIZER's Reagens übergoss und nach partieller oder völliger Lösung langsam das Ammoniak der SCHWEIZER'schen Flüssigkeit verdunsten liess.

Im Innern der noch nicht ganz gelöst gewesenen Zellen schieden sich Nädelchen von Cellulose ab, und in der Flüssigkeit, welche grössere Mengen Cellulose enthielt, ein aus Sphärokrystallen bestehendes stärkeähnliches Pulver.

Diese Krystalle von Cellulose polarisiren anscheinend nicht das Licht, aber sie zeigen die Reactionen der Cellulose, speciell die Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzink, und sie gehen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen hydrolytisch in Dextrose über.

Zersetzungen der Cellulose.

Die Cellulose ist, wie früher angegeben, recht widerstandsfähig gegen Reagentien, aber dies ist nicht absolut, denn es verliert bekanntlich Filtrirpapier beim Kochen mit verdünnten Säuren einige Procente, und auch »Cellulosen« aus verschiedenen Materialien gaben an verdünnte Säuren beim Kochen stets mehr oder weniger ab, so nach WINTERSTEIN (911) Cellulose aus Tannenholz und Buchenholz ca. 3%, solche aus Kaffeebohnen 6·58%; an verdünnte Salpetersäure gab bei 60° Cellulose aus Tannenholz 3·4%, solche aus Buchenholz gegen 7% ab etc. S. ferner GUICHARD (912), nach welchem Oxalsäure kaum einwirkt, mehr dagegen verdünnte Salpetersäure, welche in Hydrocellulose verwandelt.

Wasser greift nach TAUSS (913) bei 100° wenig, bei höherer Temperatur mehr an, so zieht es bei 10 Atm. Druck (kochend) 13% der Cellulose aus, und die Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Kochen mit Wasser bei 20 Atmosphären wandelt Cellulose in Hydrocellulose um.

HOPPE-SEYLER (914) erhielt beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser im Platinrohr auf 200° nicht (wie früher im Glasrohr) aromatische Produkte, wohl aber Huminsubstanzen.

Schmelzendes Kali greift nach HOPPE-SEYLER (915) Cellulose unterhalb 200° C. nicht erkennbar an, bei 240° löst letztere sich ohne Braunfärbung, und es entstehen neben Gasen (hauptsächlich Wasserstoff) Ameisensäure, Essigsäure, Protocatechusäure, Brenzkatechin.

Digeriren mit Natronlauge von 5% und 10% löst ebenfalls mehr oder weniger aus Cellulose, und besonders, wenn die »Cellulose« vorher mit dem

F. SCHULZE'schen Reagens behandelt war, giebt sie an Natronlauge ziemlich viel ab [s. WINTERSTEIN; sowie ferner HOFFMEISTER (916) in Bezug auf die mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Cellulose]. Weiter lösen sich die aus SCHWEIZER's Reagens wieder gefällte Cellulose und wohl auch die in manchen Pflanzenstoffen in sehr fein vertheilter Form vorhandenen Cellulosen (917) in verdünntem Alkali auf.

Vielleicht ist in allen diesen Fällen GIRARD's Hydrocellulose, d. h. hydratisirte Cellulose, vorhanden.

Nach TAUSS (918) löst Natronlauge, mit welcher Cellulose unter Druck erhitzt wird, grosse Mengen der letzteren, so löst bei 5 Atmosphären Druck 8 proc. Natronlauge die Hälfte der Cellulose, und 14 proc. Natronlauge gar $\frac{4}{5}$ der Cellulose beim nachherigen Behandeln mit Wasser auf.

Cellulose wird ausser von den früher genannten Reagentien, concentrirter Schwefelsäure und SCHWEIZER's Reagens, auch nach CROSS und BEVAN (919) von einer Lösung von Chlorzink in concentrirter Salzsäure, sowie von einem Gemenge von 52 Cbcm. Schwefelsäure, 25 Cbcm. Wasser und 23 Cbcm. concentrirter Salzsäure (920) gelöst.

In Eisessig dagegen, mit oder ohne einen Tropfen Salzsäure, ist Cellulose nach HOFFMEISTER (921) so gut wie unlöslich.

Brom und Hypobromit geben nach COLLIE (896a) mit Cellulose u. a. etwas Bromkohlenstoff.

Cellulose wird von einem in den Würzelchen des Embryo von keimender Gerste vorhandenen Enzym angegriffen. [BROWN und MORRIS (922)]. Letzteres wirkt auch im Magen der Wiederkäuer, der Pferde (923) und der Schweine, so dass sich die Cellulose der genossenen Körner bald löst.

Permanganat greift Cellulose an und verwandelt sie in »amorphe Cellulose« (924). Schwefelsäure verbindet sich bekanntlich mit Cellulose. HÖNIG und SCHUBERT (925) haben Cellulose bei Temperaturen, welche von 3° bis 40° lagen, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol vermischt, worauf sich gelatinöse und z. Thl. Sphärokrystalle bildende oder durch Behandeln mit absolutem Alkohol in solche zu verwandelnde Massen von Cellulose-Schwefelsäuren abschieden, welchen durch Kochen mit absolutem Alkohol die Schwefelsäure entzogen wird.

Hierbei bleiben Substanzen, welche, je nach den Temperaturen, bei welchen die gepaarten Schwefelsäuren hergestellt waren, sich mehr der ursprünglichen Cellulose (s. Hydrocellulose) oder aber den aus Stärke auf gleiche Weise herzustellenden Produkten nähern, und sich durch die Wirkung auf FEHLING'sche Lösung, durch verschiedene Polarisation und durch verschiedenes Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden.

STERN (926) beschreibt Cellulose-Schwefelsäuren, $C_6H_8O_3(SO_4H)_2$ ist sehr unbeständig, $C_6H_9O_4SO_4H$ ist beständiger, u. s. w.

Theilweise oxydirte Cellulose (s. Oxycellulose) giebt nach CROSS und BEVAN (920) beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure erhebliche Mengen Furfurol. [Dies kann auf Reste von Pentosanen oder Holzgummi zurückgeführt werden (TOLLENS, s. Sulfat- und Natroncellulose) oder aber auf oxydirte Bestandtheile der Cellulose, welche sich der Glycuronsäure nähern mögen.]

W. WILL (927) hat das sogen. Cellulose-Dinitrat näher untersucht. Es hält nach ihm den Stickstoff nicht als Salpetersäure. Digerirt man eine ätherische Lösung von Collodiumwolle mit Natronlauge längere Zeit, so erhält man schliesslich eine durch Säuren nicht mehr fällbare Lösung, welche reducirende Eigenschaften besitzt, aber doch keine Glycose enthält. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat wird ein Osazon, $C_{15}H_{14}N_4O_2$, gefällt, und mit

Bleiessig entstehen Niederschläge, aus welchen Oxybrenztraubensäure isolirt wurde. Diese ist unkrystallisirbar, und ihre Salze sind leicht löslich, amorph, nur das Bleisalz ist in Wasser unlöslich.

Calciumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Ca + 8H_2O$, wird aus concentrirter Lösung mit Alkohol körnig gefällt.
Strontiumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Sr + 4H_2O$.
Cadmiumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Cd + 4H_2O$.

Diese Säure (welche vielleicht die von HADOW (928) Pyroxylinsäure genannte Substanz ist) ist gegen Oxydationsmittel, wie Bromwasser und gegen Kalk oder Barytwasser beständig und nach WILL wahrscheinlich eine Ketonsäure (Oxybrenztraubensäure).

Das oben erwähnte Osazon, $C_{15}H_{14}N_4O_2$, ist identisch mit einem von NASTVOGEL (929) aus Dibrombrenztraubensäure erhaltenen und bildet hellgelbe Krystalle. Schmp. 205°. Es ist eine Säure und löst sich in verdünnten Alkalien.

Natriumsalz, $C_{15}H_{13}N_4O_2 \cdot Na$. Gelbe Nadeln. Schmp. 231°.
Kaliumsalz, Nadeln. Schmp. 233°.
Ammoniumsalz, lange Nadeln. Schmp. gegen 200° unter Zersetzung.
Calciumsalz, $(C_{15}H_{13}N_4O_2)_2Ca$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Blei-, Kupfer-, Silbersalz sind gefärbte Niederschläge.
Aethylester, $C_{15}H_{13}N_4O_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Osazon durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung (927). Feine, lange, braungelbe Nadeln, Schmp. 143°.
Mit Salzsäure und Alkohol bildet das Osazon ein Anhydrid, aus welchem Salze, die von den obigen verschieden sind, gewonnen werden.

Nitrirte Cellulose erweicht in Essigäther und bildet beim Durcharbeiten eine gallertartige oder plastische Masse, welche sich zu Blättern auswalzen und zu Fäden oder Strängen pressen lässt.

Werden die feuchten Blätter zu Stückchen von Würfelform oder anderer Gestalt zerschnitten und dann getrocknet, so bilden sie das »rauchschwache oder rauchlose Schiesspulver« (930).

Ausser nitrirter Cellulose mögen noch manche Stoffe und Zusätze angewandt werden.

Ferner sind andere »rauchlose Pulver (931)« mit Nitrocellulose und Nitroglycerin hergestellt (Ballistit).

Nicht zu hoch nitrirte Cellulose löst sich in Nitroglycerin unter Bildung einer gallertartigen Masse, der »Spreng-Gelatine«, welche mit äusserster Heftigkeit explodirt, falls ein in der Gallerte befindlicher, meist Knallquecksilber enthaltender Zünder durch eine Zündschnur zur Explosion gebracht wird. Die Sprenggelatine verbrennt in Berührung mit einer gewöhnlichen Flamme ohne Explosion. Je nach der Menge oder Art der Bestandteile oder anderer Zusätze erhält man verschieden benannte Arten von Sprenggelatine. (Näheres über aus Cellulose dargestelltes Schiesspulver, s. dies. Handwörterbuch, Bd. XI, Art. Sprengstoffe.)

Nach VOSWINKEL (932) erhält man gelatinirte Nitrocellulose, wenn man Cellulose mit einem Gemenge von Chlorzinklösung, Essigsäure und rauchender Salpetersäure einige Tage bei 10 bis 15° C. behandelt. Die so entstandene Gelatine wird mit Wasser ausgeknetet und dann getrocknet.

Die in Mischungen von Alkohol und Aether lösliche nitrirte Cellulose ist die Grundmasse des Celluloids, sie wird mit Campher, Alkohol und zuweilen Toluol zu einer plastischen Masse verarbeitet, welche bei langsamem Trocknen hart wird, und aus welcher durch mechanisches Bearbeiten, sowie durch Pressen bei 80 bis 90°, wobei die Masse erweicht, die verschiedensten Gegenstände hergestellt werden [s. VINCENT (933)]. Beimischung von Zinnchlorür soll es weniger leicht verbrennlich machen (934).

Mit Hilfe von Nitrocellulose kann Cellulose in feinen, glänzenden Fäden, welche der Seide ähnlich sind, hergestellt werden.

Nitrocellulose, welche aus Lösungen von 10 bis 12% Gehalt, welche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt sind, durch Austritt aus kleinen Oeffnungen in Wasser gelatinös gefällt ist, wird durch Indiehöheziehen zu feinen Fäden ausgezogen und auf Walzen aufgewickelt. Die so erhaltene, sehr leicht verbrennliche oder explosive Substanz wird durch kalte Digestion mit Schwefelammonium denitrirt und bildet dann glänzende Fäden, welche als »künstliche Seide« benutzt werden (896a).

Cellulose-Zinkoxyd. Aus einer Lösung von Cellulose in concentrirtem Chlorzink wird durch Alkohol ziemlich feste Cellulose, welche 18 bis 25% ZnO enthält, gefällt, welche, durch Auspressen aus engen Oeffnungen und Leitern in Alkohol in Fadenform erhalten und, durch Extrahiren mit verdünnter Salzsäure von Zink befreit und nach dem Trocknen verkohlt, in elektrischen Glühlampen als Lichtgeber dienen kann [CROSS und BEVAN (896a)].

Wenn eine Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak mit Zink digerirt wird, wird das Kupfer entfernt, und die farblose Flüssigkeit enthält Cellulose in ammoniakalischem Zinkoxyd.

Aus Lösungen der verschiedensten Stoffe nimmt Cellulose die letzteren theilweise auf. Hierzu gehören nicht nur alkalische Substanzen, Baryt, Thonerde etc., sondern auch Tannin etc. (896a).

Cellulose-Pentacetat, $nC_6H_5(C_2H_3O_2)_5$. Erhitzt man nach CROSS und BEVAN (935) Essigsäure-Anhydrid mit etwas Chlorzink zum Sieden, trägt Baumwolle ein und erhitzt 16 Stunden lang, so erhält man das Pentacetat, welches mit Wasser ausgefällt wird.

Es ist bemerkenswerth, dass hier 5 Essigsäuregruppen von der Cellulose aufgenommen werden (s. o.), während das Nitrat auf C_6 höchstens 3 Mol. NO_3 enthält. FRANCHIMONT (936) hatte bei kürzerem Kochen von Cellulose mit Essigsäure-Anhydrid und etwas Schwefelsäure oder Chlorzink Derivate mit weniger Essigsäure erhalten, von welchen eines mikroskopische Prismen oder Nadeln bildet.

Das Pentacetat löst sich in Essigsäure und in siedendem Nitrobenzol, ferner in Salpetersäure, und Salpetersäure mit Schwefelsäure, und wird hieraus durch Wasser wieder ausgefällt. Verdünnte Säuren spalten es nicht, wohl aber verdünnte Alkalien.

Uebermangansaures Kali ist ohne Wirkung.

Cellulose-Monobenzoat, $C_6H_9O_4 \cdot C_7H_5O_2$. Entsteht nach CROSS und BEVAN (937) beim Behandeln von Cellulose mit 15proc. Natronlauge und Benzoylchlorid.

Cellulose-Dibenzoat, $C_6H_8O_3(C_7H_5O_2)_2$. Die aus SCHWEIZER's Reagens gefällte Cellulose wird in Natronlauge gelöst und dann mit Benzoylchlorid geschüttelt (937). Es bilden sich auch andere Benzoate. In Acetanhydrid gelöst und mit Natriumacetat gekocht, liefert das Dibenzoat, wie es scheint, Cellulose-Monobenzoat-Triacetat.

CROSS und BEVAN (938) sowie PEARS (939) haben vergebens versucht, die, Molekular-Gewichte der Cellulose-Ester zu bestimmen

Bringt man mit 15proc. Natronlauge behandelte und abgepresste Cellulose nach CROSS und BEVAN (940) mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so schwillt sie sehr auf und löst sich nachher in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit [Viscoïd (941)], welche durch Stehen, durch Erwärmen, durch Säuren und

Alkalien gefällt wird, indem Dissociation stattfindet, und Cellulose in Freiheit gesetzt wird.

In der Lösung sind Verbindungen von Cellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff oder Thiocarbonat von der allgemeinen Formel $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OX}{SNa}$, worin X Cellulose bedeutet, enthalten (942).

Das Produkt giebt beim Verdunsten auf Glasplatten schöne, durchsichtige Häute von Cellulose, und diese amorphe Masse scheint ähnlicher Anwendungen wie das Celluloid fähig zu sein, vor welchen sie den Vorteil haben würde, dass die betreffenden Gegenstände nicht die leichte Entzündlichkeit des Celluloids besitzen.

Quantitative Bestimmung der Cellulose.

Dem früher Mitgetheilten möge Folgendes hinzugefügt werden.

Zum Zweck der analytischen Gewinnung reiner Cellulose sind ausser der Methode von F. SCHULZE mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure folgende Methoden vorgeschlagen:

1. HOFFMEISTER (945) übergiesst die Substanz mit 6 oder mehr Theilen Salzsäure von 1·05 spec. Gew. und fügt so viel chlorsaures Kalium hinzu, wie sich löst. Nach 24 Stunden, oder auch bei harten Substanzen später, verdünnt man, wäscht mit kaltem und heissem Wasser, digerirt mit schwachem Ammoniak im Wasserbade, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether. PFEIFFER (946) weist darauf hin, dass bei diesem Verfahren keine Sicherheit vorhanden ist, dass alles ausser der Cellulose in Lösung geht, Stärke z. B. hat sich als sehr widerstandsfähig erwiesen.

2. CROSS und BEVAN (896a, 946a) wenden zur Bestimmung von Cellulose in Vegetabilien, speciell in der Jutefaser, die Methode des Chlorirens an.

a) 5 Grm. Substanz werden zur Vorbereitung auf das Chloriren 30 Minuten lang mit 1proc. Natronlauge gekocht, dann gut ausgewaschen, ausgedrückt, und

b) in einem Becherglase, in welches man einen langsamen Chlorgasstrom einleitet, ½ bis 1 Stunde mit Chlor behandelt.

c) Die goldgelb gewordene Faser wird ein- oder zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 2 Thln. Natriumsulfit und 0·2 Thln. Aetznatron gekocht, und dann

d) mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich mit schwachen Lösungen von Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat gebleicht, mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet. So erhält man aus Jute 80 bis 84 % Cellulose.

3. LANGE (947) empfiehlt zur Cellulose-Bestimmung in Vegetabilien Schmelzen und Eintrocknen mit Kaliumhydroxyd, welches nach ihm und nach HOPPE-SEYLER (948) selbst bei 200° Cellulose nicht angreift, dagegen die incrustirenden Stoffe entfernt.

Je 10 Grm. Substanz (Holz, Torf, Koth etc.), 30 bis 40 Grm. Kaliumhydroxyd, 30 bis 40 Cbcm. Wasser werden im Oelbade mit Thermometer in einer tubulirten Retorte geschmolzen und abgedampft, bei 140° tritt Schäumen ein, dies beruhigt sich allmählich und, wenn nach etwa 1 Stunde 180° erreicht sind, ist die Masse zusammengefallen. Man lässt auf 80° erkalten, löst in warmem Wasser, spült in ein Becherglas, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und macht mit Natronlauge schwach alkalisch.

Die abgeschiedene Cellulose wird auf einem durchlöcherten Platinconus abgesogen, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und in ihr der Aschengehalt bestimmt und abgezogen.

Die erhaltenen Procente sind etwas höher als die nach F. SCHULZE erhaltenen, z. B. Buchenholz 53 bis 54 %, Eichenholz 55 bis 56 %, Tannenholz 50 bis 51 % Cellulose, während z. B. BADER (949a) im Fichtenholz noch F. SCHULZE 47 bis 53 % gefunden hat. Die Ausführung der LANGE'schen Methode soll 5 bis 6 Stunden beanspruchen. (In Versuchen von SÜRINGER*) ist besonders wegen des langsamen Filtrirens der Flüssigkeiten mehr Zeit nöthig gewesen).

SCHRÖDER (949) empfiehlt, das Erhitzen mit Kali im Autoclaven auszuführen. Nach Versuchen von SÜRINGER*) wird etwas zu wenig Cellulose auf diese Weise erhalten, denn Cellulose, welche nach LANGE aus Holz und anderen Materialien erhalten war, lieferte beim nochmaligen Schmelzen weniger Cellulose, als die angewendete Menge.

4) Das bekannte, seinen Zweck vortrefflich erfüllende Weender-Verfahren von HENNEBERG liefert nicht reine Cellulose, sondern noch stark mit incrustirenden Stoffen verunreinigte Rohfaser oder Holzfaser; worauf HENNEBERG selbst und ferner TOLLENS, sowie E. SCHULZE u. a. aufmerksam gemacht haben. Die Rohfaser enthält u. A. recht viel Pentosan und wohl auch Methoxyl-Gruppen.

Zur Erleichterung der HENNEBERG'schen Weender-Rohfaserbestimmung benutzt

a) WATTENBERG (950) Schalen mit blauem Rande im Innern, wodurch der Raum von 200 Cbcm. bequem bezeichnet wird, und eine einfache Hebervorrichtung, welche durch einen mit Gaze bespannten Trichter die Flüssigkeit absaugt.

b) HOLDEFLEISS (951) bringt die Substanz in ein birnförmiges Gefäss mit oberer und unterer Oeffnung, die untere ist während der Operation erst durch Glaswolle und dann durch Kautschuk verschlossen. 200 Cbcm. einer 1¼ proc. Schwefelsäure werden mit der Substanz eingebracht, und nun wird durch Einleiten von Wasserdampf ½ Stunde gekocht, darauf wird nach Lüftung des unteren Verschlusses die Flüssigkeit entfernt, und der Rückstand 2 Mal mit heissem Wasser gewaschen, dann setzt man 200 Cbcm. der 1¼ proc. Kalilauge zu, kocht mit Dampf, wäscht nachher mit Wasser, Alkohol und Aether, trocknet nach Einbringung in einen Tiegel, wägt, glüht und zieht die Asche ab. Die Differenz ist die Rohfaser.

WITHERS (952) kocht die zu analysirende Substanz erst mit Alkali, dann mit Säure.

5) HÖNIG (953) verbindet die Rohfaserbestimmung mit derjenigen der Stärke nach seiner Glycerinmethode (s. Stärke-Bestimmung).

Er kocht das durch Alkohol und Aether niedergeschlagene Gemenge von Rohfaser und Stärke mit Wasser und etwas Salzsäure, welche letztere ohne Einfluss auf die Cellulose sein soll, filtrirt, wäscht, trocknet und bestimmt die Asche darin.

Die HÖNIG'sche Methode des Erhitzens mit Glycerin ist von HUSTON und MC. BRIDE (955a) einer Prüfung unterzogen und nicht von Vortheil befunden worden; in der so erhaltenen Rohfaser sind noch die Pentosane und auch erhebliche Mengen von Eiweissstoffen enthalten. Auch andere hierher

*) Persönl. Mittheilung.

gehörende Versuche über die Einwirkung von Alkali, Alkalisilicat, Borax, Natriumcarbonat etc. auf Cellulose etc. finden sich (955a) angegeben.

6) GABRIEL (955) erhitzt 2 Grm. Substanz mit 60 Cbcm. Glycerin-Kali (33 Grm. Aetzkali in 1 Liter Glycerin gelöst) in einem 250 Cbcm. Kolben allmählich auf 180°. Nach dem Aufhören des Schäumens lässt man etwas abkühlen und giesst in 200 Cbcm. siedendes Wasser. Man lässt absitzen, kocht 2 Mal mit Wasser, dann mit Wasser und etwas Salzsäure aus, wäscht mit Wasser, Alkohol, Aether etc. Die Zahlen sind denen der Weender-Rohfaser-Methode in vielen Fällen sehr nahestehend. Filtrirpapier mit 93 ∯ aschenfreier Trockensubstanz gab 84·37 ∯ »Cellulose« oder Rohfaser.

STIFT (951a) stellt die Birne von HOLDEFLEISS aus 2 in einander geschliffenen Theilen her, von denen der untere, welcher den Asbest und die Substanz aufnimmt, nach beendetem Kochen von dem oberen Theile getrennt und für sich getrocknet und gewogen wird.

Oxycellulose (Handwörterb. VI, pag. 142).

Mit diesem Namen werden die aus der Cellulose mit den verschiedensten Oxydationsmitteln erhaltenen Producte bezeichnet.

a) Schon vor langer Zeit hatten BERTHELOT und Andere gefunden, dass Baumwollenzeug beim Bleichen mit Chlorkalklösung zuweilen brüchig und zerstört wird.

WITZ (956) hat dies sehr genau studirt und gefunden, dass die Baumwolle beim Brüchigwerden Sauerstoff aufnimmt, und der so entstandene Stoff mit kohlensaurem Natron gelbbraun wird und jetzt die Eigenschaft hat, basische Farbstoffe, wie Methylenfarbstoffe (s. a. CROSS und BEVAN) und Safranin energisch anzuziehen und saure Farbstoffe abzustossen, dagegen verhält sich nicht veränderte Baumwolle den Farbstoffen gegenüber indifferent. Diese Oxycellulose bildet sich nach WITZ mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, mit Ozon, besonders am Sonnenlicht, also bei der Rasenbleiche etc.

Diese Oxycellulose ist in verdünnten Alkalien wenig oder kaum löslich, sie hält nach NASTJUKOFF (957) Cellulose, von welcher beim Schmelzen mit Kali (nach LANGE) 60 bis 69 ∯ zurückbleiben.

Die Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{24}H_{40}O_{21}$.

Mit Phenylhydrazin entsteht nach NASTJUKOFF ein gelbes Osazon mit nur 0·28 ∯ Stickstoff.

b) Von CROSS und BEVAN (958) ist aus Baumwolle mit 6 proc. Salpetersäure circa 30 ∯ der Baumwolle an einer Substanz erhalten, welche der obigen Oxycellulose nahe steht, sich aber von ihr dadurch unterscheidet, dass sie in verdünntem Kali und Ammoniak löslich ist. Sie bildet mit Phenylhydrazin ein gelbes Osazon.

Eine ähnliche Substanz ist vor langer Zeit von SACC (958a) und PORTER (958b) aus Holz mit Salpetersäure erhalten und als »künstliche Pectinsäure aus Holz« beschrieben. LINDSEY und TOLLENS (959), sowie FLINT (960) und TOLLENS haben sie neuerdings wieder hergestellt und untersucht.

100 Grm. Fichten- oder Tannenholzsägespähne werden 5 bis 6 Stunden mit 1000 Grm. Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und 200 Grm. Wasser in einer grossen Retorte im Wasserbade erwärmt, die in der Flüssigkeit gebliebene weissliche Masse wird auf Trichtern mit Filtrirplatte und Glaswolle abgesogen oder

(nach unveröffentlichten Versuchen von TROMP DE HAAS und TOLLENS) auf Sternfiltern aus gehärtetem Filtrirpapier abfiltrirt, mit Alkohol angerührt, gepresst und dies mehrfach wiederholt, bis die Salpetersäure entfernt ist, dann wird mit Aether digerirt und die Masse über Schwefelsäure getrocknet, die Ausbeute ist 10 bis 16 $\%$ des Holzes.

Diese Oxycellulose löst sich in verdünntem Kali und Ammoniak (961) zur dicklichen Flüssigkeit, Zusatz von Säure schlägt sie wieder nieder.

Jodlösung färbt sie in trocknem Zustande violett. Farbstoffe werden zum Theil absorbirt.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hat wenig Einwirkung.

70 proc. Schwefelsäure löst diese Oxycellulose, und beim darauf folgenden Kochen der mit Wasser stark verdünnten Masse entsteht nach TROMP DE HAAS und TOLLENS viel einer krystallisirten Glucose, welche nach Polarisation und Osazonbildung fast reiner Traubenzucker ist. Pentosenreaction ist nicht vorhanden.

Wird Oxycellulose mit Salzsäure (s. Pentosen-Bestimmung) destillirt, so erhält man ziemlich viel Furfurol, und dies nach CROSS, BEVAN und BEADLE (962) besonders, wenn man die Oxycellulose in einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure vorher löst; so erhielten die Genannten (963) 12·5 $\%$ Furfurol und TROMP DE HAAS und TOLLENS (964) erhielten sowohl aus nicht vorher aufgeschlossener, als auch aus aufgeschlossener Oxycellulose aus Fichtenholz circa 3 $\%$ Furfurol, obgleich nach 4 stündiger Destillation mit Salzsäure die Furfurolbildung noch nicht abgeschlossen war.

Wenn Baumwolle mit Chromsäurelösung behandelt wird, liefert sie nach CROSS, BEVAN und BEADLE (962) Produkte, welche beim Destilliren mit Salzsaure mit der Behandlung steigende Mengen Furfurol geben.

Beim Schmelzen von Fichtenholz-Oxycellulose mit Kali wurden ca. 20 $\%$ Cellulose erhalten.

Die Zusammensetzung der mit Chlorkalk und der mit Salpetersäure erhaltenen Produkte ist durchschnittlich folgende gewesen:

	WITZ (NÖLTING)		CROSS u. BEVAN	LINDSEY, FLINT u. TOLLENS		NASTJUKOFF
C	43·29	43·90	43·31	43·31	42·32	42·75
H	6·11	6·85	5·39	6·19	6·05	6·07
O	50·60	49·25	51·30	50·40	51·63	51·18

und es ergiebt sich, dass fast stets mehr Sauerstoff, als dem Verhältniss H_2O entspricht, gefunden ist, und Formeln wie $C_{18}H_{30}O_{16}$, $C_{24}H_{40}O_{21}$, $C_{36}H_{60}O_{31}$ etc. sind gegeben. Wahrscheinlich sind die obigen Produkte Gemenge oder Verbindungen von Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, und einer oxydirten Cellulose $C_6H_{10}O_6$ oder $C_{12}H_{20}O_{21}$, vielleicht sind Gluconsäure oder sogar Glucuronsäure, $C_6H_8O_6$, darin.

c) In neuester Zeit bezeichnen CROSS, BEVAN und BEADLE (963) auch die aus verschiedenen Materialien, wie Stroh und Spartgras durch Kochen mit Natron und nachfolgendes Bleichen mit Chlor oder Chlorkalk abgeschiedenen Rohstoffe zur Papierfabrikation als »Oxycellulose« und führen an, dass diese beim Destilliren mit Salzsäure z. B. 12·5 $\%$ Furfurol geben.

Ferner sollen ähnliche Stoffe beim Keimen von Getreidekörnern entstehen.

Holz- und Ligninsubstanzen.

In den verholzten Zellen, deren Wand stark mit incrustirenden Stoffen beladen sind, muss man 3 Substanzen annehmen, welche mehr oder weniger mit einander verbunden sind.

a) Cellulose.

b) Holzgummi oder Pentosan (Xylan), d. h. die Substanz, welche bei der Hydrolyse Pentosan (besonders Xylose) liefert.

c) Stoffe, welche wahrscheinlich der aromatischen Gruppe angehören.

Die Stoffe b und c werden häufig zusammengeworfen und gemeinschaftlich als **Lignin** beschrieben. Die Stoffe c sind noch nicht für sich rein hergestellt worden.

Dass Cellulose und Holzgummi in den verholzten Zellen vorhanden sind, ergiebt sich daraus, dass sie aus dem Holze zu gewinnen sind. Sie sind jedoch wahrscheinlich mit einander in Verbindung, denn es gelingt, wie z. B. HOFFMEISTER gezeigt hat, weder, mit SCHWEIZER's Reagens die Cellulose, noch wie z. B. ALLEN und TOLLENS gezeigt haben, mit Natron das Holzgummi durch wiederholte Extraction einigermaassen vollständig herauszulösen, und nur durch abwechselnde Behandlung mit diesen Reagentien war es HOFFMEISTER möglich, nach und nach das Holz aufzulösen.

Eintrocknen und Schmelzen von Holz mit Kali bei 180 bis 185° entfernt dagegen nach LANGE (947) die Ligninsubstanzen und hierin das Holzgummi, so dass der Rückstand reine Cellulose ist (s. o.).

HOPPE-SEYLER und LANGE glauben deshalb, dass das Holz eine Verbindung von Cellulose und »Ligninsäuren« sei, welche esterartig constituirt ist und unter Wasseraufnahme gelöst wird.

(LANGE nennt das mit verschiedenen schwachen Lösungsmitteln von anderen Beimengungen befreite Holz »Lignin«. Es ist dies eine Bezeichnung, welche mit dem obigen allgemein gebrauchten Begriff des Lignins als Theil des Holzes neben der Cellulose im Widerspruch steht.)

Stoffe (c, s. o.) aus der aromatischen Gruppe werden im Holze vorhanden sein, und dies wird besonders durch die Beobachtungen von CROSS und BEVAN (965) bekräftigt, welche durch Behandlung von verholzten Substanzen mit Chlor und Brom Substanzen wie Mairogallol, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ und Leucogallol, $C_{18}H_{10}Br_{12}O_{14}$, welche ursprünglich aus Pyrogallol erhalten worden sind, darstellten.

CROSS und BEVAN fassen die Verbindung von Cellulose mit dem aromatischen Bestandtheil und vielleicht auch dem Holzgummi unter dem Namen Lignocellulose zusammen, und sie glauben, dass in einigen verholzten Fasern, besonders der Jutefaser, ein mehr Sauerstoff als die Cellulose haltender Körper, also wohl Oxycellulose, vorhanden sei, der eine bestimmte Verbindung, das eigentliche Lignin oder Lignon, $C_{76}H_{80}O_{37}$, mit den übrigen Stoffen bilde.

Es sollen in diesem Lignin oder Lignon Gruppen vorhanden sein, welche resp. Essigsäure und Furfurol [letzteres jedenfalls zum Theil aus dem Holzgummi (TOLLENS)] liefern.

In einer neuen Abhandlung (965a) geben CROSS und BEVAN die Formel $C_{19}H_{22}O_9$, in welcher

$C_6 H_6 O_3$, von ihnen »Keto-R-Hexengruppe« genannt.
$C_{11}H_{10}O_4$, ein Furfurol gebender Complex.
$2 C H_3 O$, zwei Oxmethylgruppen.
$C_{19}H_{22}O_9$ vorhanden sind; die obige Formel muss also $C_{17}H_{16}O_7(OCH_3)_2$ geschrieben werden (896a).

Die Keto-R-Hexengruppe ist nach CROSS und BEVAN

$$CO\begin{cases} CH = CH \\ C(OH) - C(OH) \end{cases}CH_2$$

und sie ist durch ihre 2 freien Valenzen mit den übrigen Gruppen vereinigt.

Jutefaser absorbirt nach CROSS und BEVAN (896a) 16 bis 17 % Chlor und hiervon tritt die Hälfte, d. h. 8 bis 8·5 % als HCl auf.

Aus der Jute erhält man mittelst der Chlor-Methode von CROSS und BEVAN 75 % Cellulose [PEARS (966)] (80 bis 84 % s. o.).

Wird mit Chlor und dann mit Wasser oder verdünntem Alkali behandelte Jutefaser mit Natriumbisulfit betupft, so entsteht eine schön rothe Farbe (967)

Aus einem Gemenge von Eisenchlorid und Ferricyankaliumlösung schlägt Lignocellulose bis zu 80 % ihres Gewichtes an Cyaneisen auf sich nieder (968).

Beim Erhitzen von Jutefaser mit schwacher Salpetersäure auf 90° und auch beim Lösen der Jutefaser in Schwefelsäure in der Kälte entsteht nach CROSS und BEVAN (896a) Essigsäure, diese ist nach diesen Autoren ein Produkt der Hydrolyse der neben Cellulose vorhandenen Stoffe (des Lignons nach CROSS und BEVAN).

Die sogenannte Ligninreaction auf verholzte Zellen giebt ausser den früher genannten Stoffen (besonders Anilinsulfat und Phloroglucin mit Salzsäure) auch Indol (969), mit Schwefelsäure von 1·2 spec. Gew. (schön kirschroth), sowie Methyl-Indol (970) in Alkohol gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, ferner nach IHL (971) Pyrrol, Resorcin, Pyrogallol, Hydrochinon, Thieröl, Tabaksaft (letztere, weil sie Pyrrol enthalten) mit Salzsäure. Nach NICKEL (972) giebt ferner Piperidin mit verdünnter Schwefelsäure mit Lignin gelbe Reaction, ebenso Hydrazinsulfat (972a). (Auch Coniin reagirt nach HOFMANN). Phloroglucin und Salzsäure färben nach v. HÖHNEL [s. HANAUSEK (973)] auch mit Rohrzucker getränktes und dann getrocknetes reines Filtrirpapier roth.

IHL sowie NICKEL (972) glauben, dass diese Reactionen, sowie Rothfärbung von Holz in einer farblosen Lösung von Fuchsin in schwefliger Säure beweisen, dass Holz oder Lignin Aldehydgruppen enthalten.

Pyridin, Picolin und Lutidin reagiren nach IHL (971) nur langsam und schwach auf Holz, während Pyrrol bekanntlich (mit Salzsäure) schnell schöne rothe Färbung hervorbringt. Lepidin und Schwefelsäure färben Holz roth [IHL (974)].

Thiophen, Alkohol und concentrirte Schwefelsäure färben Holz grün [IHL (974)].

Bei den Holzstoffreactionen darf man die Reagentien nicht eintrocknen lassen, weil sich dann auch bei Abwesenheit von Lignin leicht Röthung einstellen kann [v. HÖHNEL (975)].

LANGE (976) erhielt aus den schwach alkalischen Laugen, welche er durch Lösen der Schmelze aus Holz und Kalk (s. o.) in Wasser und annäherndes

Neutralisiren erhalten und von der Cellulose getrennt hatte, durch Fällen mit Schwefelsäure, Auswaschen etc. dunkle Substanzen, welche aus »Ligninsäuren« bestehen.

Die Ligninsäuren sind hellbraun, pulverig, amorph, sie werden durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil getrennt. Der lösliche Theil hält ca. 61 % C und 5·3 % H, der unlösliche Theil 59 % C und 5·3 % H; beim Rechnen mit diesen Zahlen erhält man $C_{24}H_{24}O_{10}$ oder $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder ähnliche, und man sieht, dass diese Formeln sich einerseits denen des Pyrogallols, andererseits denen der Huminsubstanzen nähern (s. u. Natron- u. Sulfitlauge)

Keinesfalls sind diese Stoffe als solche in dem Holze enthalten, sie werden Zersetzungsproducte der eigentlichen incrustirenden Stoffe (d. h. des Lignins) sein, und, wenn letzteres z. B. aldehydische Gruppen enthält, werden diese in die betreffenden Säuren oder anderweitig umgewandelt sein (Tollens).

Ausser den Ligninsäuren entstehen bei der obigen Kalischmelze auch Brenzkatechin, Protecatechusäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure.

Die Ligninsäuren addiren mit Natriumamalgam Wasserstoff, indem sie sich entfärben. In Ammoniak gelöst geben sie mit Chlorbarium flockige Bariumverbindungen wechselnder Zusammensetzung, in Natronlauge gelöst mit Benzoylchlorid flockige Niederschläge.

Die Ligninstoffe geben im Gegensatze zu reiner Cellulose, welche kein Methyljodür liefert, nach Benedict und Bamberger (977) beim Destilliren mit Jodwasserstoff erhebliche Mengen Methyljodür und folglich ist dies auch beim Holz der Fall. Die auf 1000 Thle. Substanz berechnete Menge des erhaltenen Methyls wird »Methylzahl« genannt (s. u.).

Die bei der industriellen Verarbeitung von Holz auf Cellulose erhaltenen Flüssigkeiten, in welchen die Ligninsubstanzen enthalten sein müssen, sind von Lindsey und Tollens (978), Streeb (970) (und Tollens), Harpf (979) u. A. untersucht worden.

Die Abfalllauge des Natronprocesses giebt mit Salzsäure einen flockigen, braunen Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet nach Streeb (970) 63 bis 65 % Kohlenstoff und 5·1 bis 5·4 % Wasserstoff enthält und einigermaassen der Formel $C_{24}H_{22}O_9$ entspricht, und zu der für die »Ligninsäuren« Lange's berechneten Formel $C_{24}H_{24}O_{10}$ oder O_{11} passen würde.

In der Abfallflüssigkeit des Sulfitprocesses (der sogen. »Sulfitlauge«) fanden Lindsey und Tollens (978) ausser Mannose, Dextrose, Pentosan etc. als Hauptmenge eine Gummisubstanz, welche durch Bleiessig, durch concentrirte Salzsäure, durch Brom fällbar ist, und welche mit Lösungen von thierischem Leim dicke, flockige Niederschläge giebt.

Die Bleiniederschläge, sowie die daraus abgeschiedenen Substanzen enthalten eine Säure des Schwefels, welche mit der organischen Substanz wohl als Sulfonsäure verbunden ist.

Als die »Sulfitlauge« vorher mit kohlensaurem Kalk gesättigt und filtrirt war, fällte nach Streeb (970) aus der eingedampften Flüssigkeit Alkohol das Calciumsalz der obigen Säure.

Lindsey und Tollens (978) fanden als Zusammensetzung der Substanz $C_{26}H_{30}SO_{12}$ und constatirten, dass 2 Methyl als Methoxyl darin sind, sodass die schwefelfreie Substanz $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{12}$ oder eine ähnliche Formel besitzt.

Streeb fand für die in dem oben beschriebenen Calciumsalz enthaltene Säure, welche ebenfalls Methoxyl enthielt, $C_{32}H_{29}(CH_3)_3S_2O_{20}$, und für die

schwefelfreie Substanz, welche durch Erhitzen der schwefelhaltigen Substanz oder auch der rohen Sulfitlauge mit Kalk auf 170° und Ausfällen mit Säure erhalten wurde, $C_{33}H_{33}(CH_3)_3O_{13}$.

Die schwefelfreie Ligninsäure ist im Gegensatze zu der schwefelhaltigen besonders bei Gegenwart von etwas Salzsäure ziemlich schwer in Wasser löslich. Es folgt aus diesen Eigenschaften, dass bei dem »Sulfitprocess« die an sich in Wasser schwer lösliche Ligninsubstanz durch Einwirkung der schwefligen Säure in eine Sulfonsäure verwandelt und, da diese leicht löslich ist, aus dem Holze entfernt wird.

Zur Prüfung auf die Gegenwart von nur mechanisch durch Schleifen mit Wasser zerkleinertem Holz (Holzschliff) in Papier benutzt man die Ligninreagentien, speciell Phloroglucin und Salzsäure, welche mit den Sulfit- oder Natron-Holzstoffen wenig oder kaum Reaction geben.

Es ist auch versucht worden, quantitativ den Holzschliff zu bestimmen.

Rohes geschliffenes Holz reducirt nach Godeffroy und Coulon (980) Goldchlorid beim Kochen. Nach Finkener (981) ist dies zur quantitativen Bestimmung von Holzschliff in Papier nicht zu brauchen.

Benedict und Bamberger (977) finden die Procente an Lignin des Holzes durch Destillation mit Jodwasserstoff und Bestimmung des als Jodmethyl übergegangenen Jods mit Hilfe von alkoholischer Silbernitratlösung in einem besonderen Apparat, welcher Jodwasserstoff und freies Jod zurückhält.

Holz von Fichten, Rothföhren, Tannen, Aspen, Akazien, Eschen etc. liefert auf diese Weise 1·85 bis 2·88 % Jod (oder Methylzahlen von 18·6 bis 28·8), trocknes Lärchenholz 1·99 %, Rothbuchenholz 3·02 % Jod.

Reine Cellulose giebt kein Jodmethyl, Sulfit- und Natron-Cellulose gaben wenig Jodmethyl (Methylzahl 3·3 = 0·33 %).

Huminstoffe.

Berthelot und André (982) haben die beim Erhitzen von Rohrzucker mit Salzsäure entstehenden Huminstoffe neuerdings ausführlich untersucht.

Die dunkle, in Wasser sehr wenig lösliche Masse ist nach Berthelot und André eine Säure, deren Anhydrid $C_{18}H_{14}O_6$ ist. Diese Huminsäure bildet je nach der Art des Trocknens Hydrate (z. B. $C_{18}H_{16}O_7$ bei 100°) mit mehr oder weniger H_2O.

Diese Huminsäure bildet beim Digeriren mit Kali, Natron, Kalk, Baryt, Salze, welche beim Auswaschen ca. ein Aequ. Base zurückhalten.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{15}O_7K + H_2O$.

Natriumsalz, $C_{18}H_{15}O_7Na + H_2O$. In dem Calciumsalz und dem Bariumsalz ist etwas mehr Ca oder Ba gefunden, als diesem Verhältniss entspricht.

Ammoniumsalz, $C_{54}H_{47}NO_{19} (= 3C_{18}H_{16}O_7 + NH_3 - 2H_2O)$.

Ursprünglich scheinen auch Salze gebildet zu werden, welche mehr (z. B. 3 Aequ.) Kalium enthalten, welche aber mit Wasser zersetzt werden.

Huminsäure absorbirt in Berührung mit Kali Sauerstoff und wird in löslichere Substanzen umgewandelt. Diese Eigenschaften sind von Werth besonders für die Erklärung des Verhaltens der Huminstoffe in der Ackererde.

Lange Zeit trocken aufbewahrte braunschwarze Huminsäure aus Zucker wird an der dem Lichte zugewandten Seite des Gefässes gelbbraun (Tollens).

Mannite

oder die mehrwerthigen Alkohole, welche den Glycosen entsprechen und 2 At. Wasserstoff mehr als jene enthalten. Sie mögen, obgleich sie nicht genau die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzen, des Zusammenhanges wegen hier betrachtet werden*).

Pentite, $C_5H_{12}O_5$.

5werthige Alkohole mit 5 At. Sauerstoff und 5 At. Kohlenstoff.

l-Arabit, $C_5H_{12}O_5$.

Der Alkohol der Arabinose. Arabit krystallisirt leicht in kleinen, zu harten Warzen vereinigten Prismen oder Nadeln. Arabit reagirt neutral, schmeckt süss und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. [FISCHER und STAHEL (983), BERTRAND (984)]. Schmp. 102°. Dreht in Lösung mit Borax schwach links. Arabit liefert nach E. FISCHER (985) mit Benzaldehyd und Salzsäure

Arabit-Monobenzacetal, $C_5H_{10}O_5 \cdot C_7H_6$. Krystalle, schwer in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser und Chloroform, sehr leicht in heissem Alkohol löslich. Schmp. 150°. Wird leicht von heissen, verdünnten Säuren zerlegt.

Xylit, $C_5H_{12}O_5$.

Der Alkohol der Xylose. Er entsteht nach E. FISCHER (983) sowie BERTRAND (984) aus Xylose mit Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung. Man fällt, um den Xylit zu gewinnen, aus dem Syrup durch Schütteln mit gleichen Theilen 50proc. Schwefelsäure und Benzaldehyd die Dibenzalverbindung des Xylits, und zerlegt diese durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die von Schwefelsäure und Benzoylverbindungen befreite Flüssigkeit giebt beim Verdunsten einen bis jetzt nicht krystallisirt erhaltenen Syrup. Dieser Syrup dreht nach FISCHER selbst nach dem Zusatz von Borax nicht, nach BERTRAND schwach rechts, $(\alpha)_D = +0{\cdot}83°$.

Xylit-Pentanitrat, $C_5H_7(NO_3)_5$ (984). Syrup. Entsteht aus Xylit, Salpetersäure und Schwefelsäure. Explodirt beim Schlage.

Xylit-Pentacetat, $C_5H_7(C_2H_3O_2)_5$. Syrup. Entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink.

Xylit-Dibenzacetal, $C_5H_8O_5\ (CH \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus Xylit beim Schütteln mit gleichen Teilen 50proc. Schwefelsäure und Benzaldehyd. Ist nach BERTRAND gelatinös flockig, nach FISCHER krytallinisch, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Bestandtheile zersetzt. In Wasser schwer, in heissem Methylalkohol leichter löslich.

Beim Erhitzen mit Jod und Phosphor giebt Xylit nach BERTRAND ein bei 146° siedendes Pentyljodür, und dieses beim Kochen mit Bleihydroxyd bei 119° siedendes Methyl-Propyl-Carbinol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Adonit, $C_5H_{12}O_5$.

Adonidodulcit. Ribit. Der Alkohol der Ribose. Von E. MERCK aus *Adonis vernalis* hergestellt und von E. FISCHER (986) untersucht. Von PODWYSSOTZKI wahrscheinlich als Adonidodulcit beschrieben.

---

*) Ich bemerke zur Nomenclatur, dass in England den meisten der hierher gehörenden Namen, wegen der Alkoholnatur der Substanzen, die Sylbe ol angehängt wird, so Mannitol, Dulcitol, Pentitol, Heptitol etc.

Nach der Genfer Nomenclatur werden die Pentite Pentan-Pentol, die Hexite Hexan-Hexol, die Heptite Heptan-Heptol u. s. w. genannt.

Entsteht aus Ribose mit Natriumamalgam. Man wendet Ribonsäurelacton an und reducirt dies erst in saurer, dann in alkalischer Lösung. Man isolirt den Adonit als Di-Benzacetal. Krystallisirt aus Wasser in derben Prismen, aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 102°. Ganz inaktiv, auch bei Gegenwart von Borax.

Mit unterbromigsaurem Natron (1 Thl. Adonit, 2½ Thl. Soda, 6 Thl. Wasser, 1 Thl. Brom) liefert er reducirenden Zucker, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 167° schmelzendes Osazon giebt. Dies hält E. FISCHER (987) für racemisches i-Arabinosazon. Beim Erwärmen mit gleichen Theilen 40proc. Formaldehyd und concentrirter Salzsäure liefert Adonit nach M. SCHULZ und TOLLENS (988) das

Adonit-Di-Formacetal, $C_5H_8O_5(CH_2)_2$. Nadeln, Schmp. 145°, leicht sublimirbar, ziemlich löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol, fast nicht in Aether löslich. Optisch inaktiv. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es

Adonit-Di-Formacetal-Benzoat, $C_5H_7O_4(CH_2)_2 \cdot C_7H_5O_2$. Krystalle. Schmp. 104°. In Wasser nicht oder kaum löslich.

Adonit-Di-Benzacetal, $C_5H_8O_5(C_7H_6)_2$. Entsteht nach E. FISCHER (986), wenn 1 Thl. Adonit, 3 Thle. fast concentrirter Schwefelsäure, 2 Thle. Benzaldehyd geschüttelt werden. Feine Nadeln. Schmp. 164 bis 165°. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. 5proc. Schwefelsäure zerlegt es beim Kochen.

Anhang zu den Pentiten.

5werthige Alkohole mit 5 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Kohlenstoff.

Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$.

Der 5werthige Alkohol der Rhamnose. Er entsteht aus Rhamnose mit Natriumamalgam nach FISCHER, TAFEL (989) und PILOTY (990). Prismatische Krystalle [von HAUSHOFER (990) gemessen]. Schmp. 121°. Destillirt z. Thl. unzersetzt. In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform und Aceton schwer, in Aether fast nicht löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +10{\cdot}7°$.

FEHLING'sche Lösung reducirt Rhamnit nicht.

Salpetersäure giebt reducirende Produkte.

Jodwasserstoff reducirt ihn.

Hexite oder eigentliche Mannite, $C_6H_{14}O_6$,

6werthige Alkohole mit 6 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Kohlenstoff.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Mannitol.

d-Mannit (Handwörterb. VI, pag. 161).

Gewöhnlicher Mannit.

d-Mannit ist der Alkohol der d-Mannose (Configuration s. pag. 638).

Mannit ist von BOURQUELOT (991) und von FERRY (992) aus verschiedenen Pilzen erhalten (nach BOURQUELOT enthalten die jungen Pilze Trehalose und Mannit, die älteren vorwiegend oder allein Mannit). Von MEUNIER (993) ist er aus den Beeren von *Ephedra dist.*, von VINCENT und DELACHANAL (994) aus den Früchten des Kirschlorbeers erhalten, nach mehreren Chemikern, u. A. ROOS (995), findet er sich in manchen Weinen, in denen er wahrscheinlich durch gewisse Fermente oder fehlerhafte Gährungen entsteht [auch ohne dass Feigensaft zugesetzt ist (996)].

KWASNIK (997) erhielt ihn aus den Blättern von *Genipa brasil.*, KACHLER (998) aus dem Cambialsafte der Fichte, FLÜCKIGER (999) aus australischer Manna von *Myoporum platycarpum*, GRÜTZNER und PECHOLT (999a) aus *Basanacantha spinosa var. ferox.* Siehe über das Vorkommen von Mannit in den Scrophulariaceen u. s. w. auch MONTEVERDE (999b). s. a. Dulcit.

Mannit entsteht nach FISCHER und HIRSCHBERGER (1000) sehr leicht mit Natrium-Amalgam aus Mannose, dagegen nur schwer und in geringer Menge aus Dextrose; aus Lävulose (d-Fructose) entsteht er nach FISCHER (1001) ziemlich leicht (30 bis 40 $\%$ der Lävulose) neben Sorbit.

Mannit entsteht ferner aus Gluconsäure [v. WACHTEL (1002), s. a. FISCHER (1003)] und aus Metazuckersäure [KILIANI (1004)] durch Reduction mit Natriumamalgam. Ueber die Krystallform s. V. ZEPHAROWICH (1005).

Durch Borax werden bekanntlich Mannitlösungen rechtsdrehend. 0·15 Grm. Mannit und 0·37 Grm. Borax in 5 Cbcm. Wasser gelöst drehen im 1 Dcm.-Rohr 0·85° rechts (1006).

MÜLLER (1007) hat die Drehungen von 0·1 bis 3 Grm. Mannit und 1·4 Grm. trocknen Borax in 50 Cbcm. zu + 0·3 bis 5·43° rechts bestimmt. Die Drehung wächst mit steigender Temperatur. (S. a. w. u. molybdänsaures Natron).

Durch Oxydation geht Mannit zuerst in Lävulose und Mannose über.

Die Lävulose war von DAFERT (1008) mit Platinmasse erhalten worden. Früher war dies Gemenge als »Mannitose« beschrieben worden, und bei dieser Oxydation erhielten IWIG und HECHT (1009) Erythritsäure oder Trihydroxybuttersäure.

BROWN (1010) erhielt Lävulose durch oxydirende Wirkung von *Bacterium aceti* und *Bacterium xylinum.*

E. FISCHER (1011) oxydirte Mannit mit Salpetersäure und isolirte die neben der Lävulose entstehende d-Mannose als Mannose-Hydrazon.

Auch Bleisuperoxyd wirkt oxydirend [GLÄSER und MORAWSKI (1012)].

Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht nach EASTERFIELD (1013) die d-Manno-Zuckersäure neben Oxalsäure etc.

Mannit wird nach FRANKLAND und FREW (1014) von *Bacillus aethaceto-succinicus* zu Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Wasserstoff und Kohlensäure zerlegt.

Verbindungen des Mannits.

Mit einem möglichst geringen Ueberschuss an Ammoniak versetzte Lösung von Kupfervitriol fällt nach GUIGNET (1015) allmählich Lösungen von Mannit. Der erhaltene Niederschlag ist in Wasser schwer oder nicht löslich, aber löslich in Ammoniak. Da die meisten in Pflanzensäften vorkommenden Stoffe keinen Niederschlag mit dem oben genannten Reagens geben, so kann das letztere zur Abscheidung von Mannit benutzt werden.

Mannit-Natrium und eine Verbindung desselben mit Alkohol, $C_6H_{12}O_6 \cdot Na + 4C_2H_6O$, hat DE FORCRAND (1016) durch Kochen von 1 Mol. Mannit, 1 At. Natrium und 5 bis 6 Mol. absolutem Alkohol hergestellt und die dabei stattfindenden Wärmeerscheinungen studirt. Nimmt man 2 At. Natrium, so erhält man $C_6H_{12}O_6 \cdot Na + C_2H_5ONa$, die Substanzen sind krystallisirt und werden auf Thon abgesogen.

Mit Phosphorchlorid konnte MOURGUES (1017) das Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_6O_4$, nicht erhalten, wohl aber

Mannit-Hexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6$. Krystallinisch, Schmp. 137·5°, im Vacuum destillirbar, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether,

Benzol, Ligroïn, Chloroform löslich, auch löslich in concentrirter Schwefelsäure. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 18 \cdot 3^\circ$.

Mit Borax versetzte Mannitlösungen leiten nach MAGNANINI (1018) den galvanischen Strom besser als Boraxlösungen oder Mannitlösungen allein; ähnlich ist es mit Dulcit- und Boraxlösungen. MAGNANINI nimmt eine Verbindung von 3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Mannit an.

Auch saure Molybdate von Ammoniak und Natron beeinflussen nach GERNEZ (1019) die Drehung von Mannitlösungen, und GERNEZ vermuthet die Existenz von Verbindungen mit diesen Stoffen.

Beim Erwärmen von gleichen Theilen Mannit, 40proc. Formaldehyd und concentrirter Salzsäure entsteht nach M. SCHULZ und TOLLENS (988) das

Mannit-Tri-Formacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Nadeln. Schmp. 227°. Schwer in Wasser, etwas leichter in verdünntem Alkohol, und in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich. Sublimirbar. Dreht links, $(\alpha)_D = - 104 \cdot 5^\circ$.

Mannit verbindet sich nach MEUNIER (993) beim Schütteln mit verschiedenen Aldehyden, wenn concentrirte Salzsäure oder sogen. 50proc. Schwefelsäure (50 Cbcm. concentrirer Schwefelsäure mit Wasser zu 100 Cbcm. verdünnt) gegenwärtig sind. Es entstehen hierbei unter Austritt von Wasser Acetale [Mannitoïde (1020)], welche schwerlöslich sind und zur Abscheidung von Mannit aus Pflanzensäften dienen können. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt die Acetale in ihre Bestandtheile, falls etwas des betreffenden Aldehydes gegenwärtig ist.

Mannit-Tri-Acet-Acetal, $C_6H_8O_6(C_2H_4)_3$.

Mannit wird in starker Salzsäure oder in sogen. 50proc. Schwefelsäure (s. o.) gelöst, dann mit Aldehyd oder Paraldehyd versetzt, oder es wird Aldehyddampf eingeleitet. Bald scheidet sich das Acetal in feinen Nadeln ab. Schmp. 174°, sublimirt leicht. Siedepunkt 285°. Unlöslich in kaltem Wasser, siedendes Wasser löst etwas, heisser Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol lösen es leicht.

Mannit-Valer-Acetal entsteht aus Mannit, Valeraldehyd und Salzsäure. Prismen, Schmp. 91°.

Mannit-Tri-Benz-Acetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$.

Man löst 1 Thl. Mannit in 2 Thln. concentrirter Salzsäure oder in 2 Thln. des obigen Gemenges von Schwefelsäure und Wasser, setzt auf 182 Grm. Mannit 318 Grm. Benzaldehyd zu und schüttelt, worauf die Masse bald erstarrt. Feine, verfilzte, mikroskopische Nadeln. Schmp. 207°. Ueber eine umständlichere Bereitung mit Chlorzink etc. s. (1021). In Wasser sehr schwer löslich, in Aether, heissem Benzol, Chloroform, Eisessig löslich, ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Alkalilauge, Permanganat, Bichromat haben wenig Wirkung.

Das Benzacetal zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Bestandtheile, falls etwas Benzaldehyd gegenwärtig ist. (Diese Zersetzung findet nach meinen, mit T. L. LYON gesammelten Erfahrungen sehr langsam statt und vollständig mit 4proc. Schwefelsäure nur beim Erhitzen auf 130 bis 140°. TOLLENS.)

Man kann dieses Verhalten des Mannits zur Abscheidung desselben aus Pflanzensäften benutzen.

Mannit-Benzoate entstehen beim Schütteln von Mannitlösung mit Benzoylchlorid und Kali [SKRAUP (1022)].

Mannit-Pentabenzoat, $C_6H_9O(C_7H_5O_2)_5$. Zwei isomere, resp. bei 70 und 80° schmelzende Verbindungen.

Mannit-Hexabenzoat, $C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. Schmp. 149°. (1022, 1023).

Mannitan, $C_6H_{12}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 165). Die Krystalle schmelzen nach NEGRI (1024) bei 137°. Krystallform s. d.

Mannid oder Isomannid, $C_6H_{10}O_4$. Ueber die Krystallformen von Mannid-Dinitrat, $C_6H_8O_2(NO_3)_2$ [angegeben ist $C_6H_8O_2(NO_2)_2$], Mannid-Dichlorhydrin, $C_6H_8O_2Cl_2$, Schmp. 64°, s. NEGRI (1024).

Mannid-Dibenzoat, $C_6H_8O_2(C_7H_5O_2)_2$ (1025). Prismen, Schmp. 132°, in Wasser schwerlöslich.

l-Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Entsteht nach E. FISCHER (1026) langsam aus l-Mannose mit Natriumamalgam. Feine Nadeln, sehr ähnlich dem d-Mannit. Schmp. 163 bis 164°. Schmeckt süss. Dreht bei Gegenwart von Borax links (s. d-Mannit).

Der aus Metazuckersäure von KILIANI erhaltene Mannit wird l-Mannit gewesen sein.

i-Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

(α)-Acrit.

Entsteht nach E. FISCHER (1027) aus i-Mannose, ferner aus i-Fructose (α-Acrose) durch Reduction mit Natriumamalgam. Harte Krystallmasse, aus Wasser krystallisirt er in schönen, kleinen Prismen. In Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich. Schmp. 168°. Auch bei Gegenwart von Borax optisch inaktiv. Identisch mit α-Acrit.

i-Mannit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Von E. FISCHER (1028) aus i-Mannit, concentrirter Salzsäure und Benzaldehyd erhalten. Nadeln, sehr schwer löslich. Schmp. 190 bis 192°. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Benzaldehyd und Alkohol zerlegt es in seine Bestandtheile.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.

Der Alkohol der d- und l-Galactose.

Dulcit ist als symmetrisch (s. pag. 638) configurirtes Molekül optisch inaktiv und kann auch durch Borax nicht aktiv werden [E. FISCHER (1029), CROSSLEY (1030)]. Auch die Acetylderivate sind inaktiv.

Siehe über das Vorkommen von Dulcit in verschiedenen Pflanzen, besonders aus den Scrophulariaceen, Jasmineen etc. MONTEVERDE (999a).

E. FISCHER und HERTZ (1031) haben Dulcit aus l-Galactose mit Natriumamalgam erhalten. Dulcit hat v. LIPPMANN (1032) aus vergohrenem indischen Rohrzucker erhalten.

Dulcit wird von *Bacillus aethacetosuccinicus* ebenso wie Mannit zerlegt (1033). Dulcit verhält sich gegen ammoniakalische Kupferlösung, sowie gegen Borax- und Borsäurelösung wie Mannit (s. pag. 779), ebenso gegen den galvanischen Strom.

Salzsäure und Bleisuperoxyd oxydiren nach E. FISCHER (1034) den Dulcit zu reducirendem Zucker (s. i-Talit).

Dulcit-Dibenzacetal, $C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$, entsteht nach E. FISCHER (1034) aus Dulcit, Benzaldehyd und Salzsäuregas. Nadeln, Schmp. 215 bis 220°. In 60 bis 70 Thln. heissem Alkohol löslich. In Wasser sehr wenig löslich.

Dulcit-Diacetat, $C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. Von CROSSLEY nach BOUCHARDAT's Vorschrift wieder hergestellt, optisch ganz inaktiv. Schmp. 174·5°.

Sorbit, $C_6H_{14}O_6$.

6werthiger Alkohol (Hexit). Existirt als d-, l- und wohl auch i-Sorbit.

d-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, (Handwörterb. VI, pag. 169).

Aus Vogelbeersaft erhielten HITZEMANN und TOLLENS (1035) ihn statt Sorbose durch langsame Krystallisation.

VINCENT und DELACHANAL (1036) haben Sorbit aus Vogelbeersaft nach Entfernung von Kalk und sonstigem durch direkte Krystallisation erhalten, ferner aus Rosaceenfrüchten, wie Birnen, Aepfeln, Mispeln, Kirschlorbeerfrüchten durch Fällen mittelst Benzaldehyds und Schwefelsäure aus den durch Gährung und Bleiessig gereinigten Säften. FREUND (1037) erhielt statt Sorbit zuweilen amorphe, gallertartige Massen, welche Acetate und Benzoate lieferten, und sich z. Thl. in krystallisirten Sorbit überführen liessen.

V. LIPPMANN (1038) erhielt Sorbit aus einer besonderen Rübenmelasse-Entzuckerungslauge. $(\alpha)_D$ mit Borax $= + 1{\cdot}52°$.

Sorbit entsteht nach MEUNIER (1039) aus Dextrose mit Natriumamalgam als Hauptprodukt (bekanntlich entsteht hierbei auch etwas Mannit), nach VINCENT und DELACHANAL (1040) aus Sorbose mit Natriumamalgam; nach E. FISCHER (1041) aus Lävulose, d-Fructose mit Natriumamalgam, und zwar ca. zu gleichen Mengen mit d-Mannit.

Sorbit-Hydrat, $C_6H_{14}O_6$, H_2O (1035); $C_6H_{14}O_6$, $\frac{1}{2}H_2O$ (1041).

Sorbit dreht nach FISCHER in Wasser gelöst nicht; nach VINCENT und DELACHANAL (1036) schwach links, $(\alpha)_D = - 1{\cdot}73°$. Mit Borax dreht er rechts (1042), $(\alpha)_D = + 1{\cdot}4°$.

Sorbit wird durch Cuprammoniumsulfat (Kupfersulfat mit möglichst wenig Ammoniak) ausgefällt (1043, 1044).

Mit saurem Natrium- und Ammonium-Molybdat giebt Sorbit nach GERNEZ (1045) Verbindungen, dies schliesst GERNEZ aus den auftretenden Drehungserscheinungen (s. Mannit).

Mit Jodwasserstoff giebt Sorbit β-Hexyljodür von 167° Siedep. (1046).

Mit Bromwasser liefert Sorbit eine Glycose (1047), deren Osazon bei 205° schmilzt.

Sorbit verhält sich nach MEUNIER (1049) gegen Aldehyde bei Gegenwart von starken Säuren ähnlich wie Mannit; es entstehen acetalartige Verbindungen.

Mit gleichen Theilen 40proc. Formaldehyd und Salzsäure liefert Sorbit beim Erwärmen nach M. SCHULZ und TOLLENS (1048) das

Sorbit-Tri-Formacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Nadeln. Schmp. 206°, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter löslich in Chloroform. Dreht links, $(\alpha)_D = - 30°$.

Sorbit-Di-Valer-Acetal, $C_6H_{10}O_6(C_5H_{10})_2$. Aus Sorbit, Valeraldehyd und concentrirter Salzsäure, man setzt nachher noch etwas Schwefelsäure zu. Im Laufe einiger Tage bilden sich Krystalle. Schmp. ungefähr 70°. Löslich in Alkohol, Aether etc.

Sorbit-Benz-Acetal, $C_6H_{12}O_6 \cdot C_7H_6$. Sorbit im gleichem Gewicht Wasser gelöst, Benzaldehyd und concentrirte Salzsäure geben Prismen des Mono-Acetals von 168° oder 172° Schmp.

Wendet man starke Salzsäure oder sogen. 50proc. Schwefelsäure (s. pag. 779) an, so erhält man das

Sorbit-Di-Benz-Acetal, $C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$, welches sich amorph abscheidet und, wie es scheint, aus verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes besteht. Eine Modifikation krystallisirt, Schmp. 162°, andere sind amorph.

Die Benz-Acetale werden zur Abscheidung des Sorbits aus Pflanzensäften benutzt.

Sorbit-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Entsteht nach VINCENT und DELACHANAL (1050) mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. In Aether löslicher Syrup.

l-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$.

Von E. FISCHER und STAHEL (1051) aus l-Gulose mit Natriumamalgam erhalten. Angewandt wurde l-Gulonsäure-Lacton, welches erst in saurer, dann in alkalischer Lösung reducirt wurde. Der l-Sorbit wurde mittelst der Benzylidenverbindung (s. Benzacetal) isolirt.

Hydrat, $C_6H_{14}O_6$, $\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt langsam in Nädelchen, welche gegen 77° schmelzen. Dreht in Lösung mit Borax schwach links.

Talit, $C_6H_{14}O_6$.

d-Talit, $C_6H_{14}O_6$.

Entsteht nach E. FISCHER (1034) aus d-Talonsäure-Lacton mit Natriumamalgam erst in saurer, dann alkalischer Lösung. Syrup, dreht schwach rechts, mit Borax und Alkali schwach links.

Talit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Entsteht beim Schütteln von Talit mit Schwefelsäure und Benzaldehyd. Feine Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol recht schwer löslich. Schmp. 200 bis 206°.

Zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol in seine Bestandtheile.

i-Talit, $C_6H_{14}O_6$.

Er wurde von E. FISCHER (1034) durch Oxydation des Dulcits mit Bleisuperoxyd und Salzsäure und nachfolgende Reduction der einen der so entstandenen Glycosen (i-Talose) mit Natriumamalgam erhalten und mit Hilfe der Benzalverbindung isolirt. Feine Nadeln, Schmp. 67°. Aus heissem Essigäther zu krystallisiren.

i-Talit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Nadeln, sehr schwer löslich. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol zerlegt es in seine Bestandtheile.

Anhang zu den Hexiten.

6 werthige Alkohole mit 7 Atomen Kohlenstoff.

Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$, der 6werthige Alkohol der Rhamnohexose.

Entsteht nach FISCHER und PILOTY (1052) aus Rhamnohexose mit Natriumamalgam in zuerst säuerlich gehaltener, nachher alkalischer Lösung (s. Rhamnit).

Kleine, farblose Prismen. Schmp. 173°. Leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Methyl- und Aethylalkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 14°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Heptite, $C_7H_{16}O_7$ (7werthige Alkohole).

α-Glucoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Der Alkohol der Glucoheptose.

Entsteht nach E. FISCHER (1053) aus α-Glucoheptose mit Natriumamalgam. Feine Prismen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 120 bis 128°. Optisch inaktiv, auch bei Gegenwart von Borax.

α-Glucoheptit-Heptacetat, $C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Rhombenähnliche Platten. Schmp. 113 bis 115°.

α-Glucoheptit-Benzacetal, $C_7H_{14}O_7 \cdot C_7H_6$. Scheidet sich beim Schütteln aus einem Gemenge von 1 Grm. Glucoheptit, 2 Grm. Benzaldehyd, 1·5 Grm. sogen. 50proc. Schwefelsäure ab. Man wäscht mit Wasser und Aether. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in 4 Thln. kochendem Wasser löslich. In Alkohol schwer löslich. Schmp. 214°.

Ein isomeres (1034), leichter schmelzendes und etwas leichter lösliches Benzacetal entsteht vor dem obigen, wenn man im Dunkeln und unter Kühlung arbeitet. Es ist aber wenig stabil und geht zwar nicht beim Umkrystallisiren aus 50° warmem Wasser, aber beim Erhitzen mit Alkohol in das schwerschmelzende Benzacetal über. Schmp. 153 bis 154°. In 4 Thln. kochendem Wasser löslich.

Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Existirt als d-, l-, i-Mannoheptit.

d-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Perseït.

Entsteht nach FISCHER und PASSMORE synthetisch aus d-Mannoheptose und ist identisch mit dem Perseït, welcher früher für $C_6H_{14}O_6$ gehalten wurde, nach MAQUENNE (1054) aber $C_7H_{16}O_7$ ist (Handwörterb. VI, pag. 169).

d-Mannoheptose wird nach FISCHER und PASSMORE (1055) durch Natriumamalgam langsam reducirt, der gereinigte Syrup krystallisirt bald. MAQUENNE erhielt aus den Beeren von *Laurus persea* 1·5 § Perseït. Schmp. 188°. 100 Thle. wässriger Lösung von 14° enthalten 5·3 Thle. Perseït. Perseït dreht nach GERNEZ (1056) schwach links. 0·4 Grm. Perseït in 5 Cbcm. Boraxlösung drehen im 1 Decim.-Rohr 0·38° rechts (1055), ferner dreht Perseït mit Natrium- und Ammoniummolybdat rechts (1056).

Durch Kochen mit Jodwasserstoff hat MAQUENNE neben harzartigen Stoffen Heptin, C_7H_{12}, erhalten, welches zu den Homologen des Menthens, $C_{10}H_{18}$, gehört, ferner Heptyljodid, $C_7H_{15}J$.

Mit Salpetersäure von 1·14 spec. Gew. liefert Perseït d-Mannoheptose (1056).

Perseït-Heptacetat, $C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$ (1037, 1055). Schmp. 119°.

Perseït-Heptabutyrat (1057). Aus Perseït, Butyrylchlorid und Zink. Zähe Flüssigkeit.

Perseït-Heptanitrat, $C_7H_9(NO_3)_7$ (1057). Aus Perseït mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Nadeln. Schmp. 138°, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslich. Detonirt durch Schlag.

Perseït-Dibenzacetal, $C_7H_{12}O_7 \cdot (C_7H_6)_2$, entsteht aus Perseït, Benzaldehyd und mit Salzsäure gesättigtem Alkohol. Sehr feine Nadeln, welche bei 215° erweichen und in siedendem Wasser kaum löslich sind (1058).

l-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Entsteht aus l-Mannoheptose mit Natriumamalgam. Krystallisirt. Aehnlich dem d-Mannoseheptit (Perseït). Schmp. 187°.

i-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Krystallisirt aus gemengten Lösungen von d- und l-Mannoheptit und entsteht durch Reduction der i-Mannoheptose mit Natriumamalgam [FISCHER und SMITH (1059)]. Feine, tafelförmige Krystalle. Schmp. 203°.

Octite, $C_8H_{18}O_8$.

α-Glucoctit, $C_8H_{18}O_8$.

Entsteht nach E. FISCHER (1060) aus α-Glucooctose mit Natriumamalgam. Krystallisirt aus Methylalkohol in feinen weissen Nadeln, aus Wasser

schwierig. In absolutem Alkohol recht schwer löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +2°$, nach Boraxzusatz dreht er stärker.

Ein Glucoctit-Benzacetal entsteht langsam aus Glucooctit beim Schütteln mit 1 Thl. Benzaldehyd und 2 Thln. sogen. 50proc. Schwefelsäure. Feine, weisse Nadeln. Schmp. 185 bis 187°.

d-Mannoctit, $C_8H_{18}O_8$.

Entsteht aus Mannoctose mit Natriumamalgam. Viereckige Täfelchen, selbst in heissem Wasser nicht sehr leicht löslich. Schmp. 250 bis 258°.

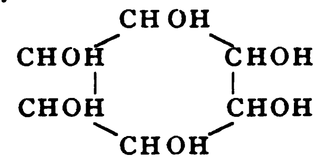
Nonite, $C\ H_{20}O_9$.

Gluconoit, $C_9H_{20}O_9$.

Entsteht nach E. FISCHER (1061) aus Gluconononose mit Natriumamalgam. Langgestreckte Tafeln oder Prismen. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Schmp. 194°.

Abkömmlinge des cyklischen Kohlenwasserstoffs Hexamethylen, C_6H_{12}.

Hexaoxyhexamethylene.



Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

Vom Inosit sind (wie von der Weinsäure) 4 Modifikationen bekannt:

α) Optisch inaktiver Inosit, welcher sich nicht spalten lässt, und welcher analog der inaktiven Weinsäure ist, dies ist der lange bekannte, gewöhnliche Inosit aus Bohnen und Fleisch.

β) Rechtsdrehender Inosit.

γ) Linksdrehender Inosit.

δ) Durch Zusammenkrystallisiren von β und γ erhaltener inaktiver Inosit, welcher in seine Componenten spaltbar ist, der Traubensäure entspricht und folglich racemischer Inosit genannt wird.

Inaktiver i-Inosit, $C_6H_{12}O_6$ (s. Handwörterb. VI, pag. 154).

Gewöhnlicher Inosit.

Dambose aus Kautschuk ist nach MAQUENNE (1062) völlig identisch mit dem gewöhnlichen Inosit aus Bohnen, Nussblättern, Muskeln.

In Boraxlösung bewirkt Inosit keine saure Reaction (1063) (? T.).

Derivate des inaktiven Inosits.

Methyl-i-Inosit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Bornesit aus Kautschuk, früher als Methyl-Dambose betrachtet, ist als Methyl-Inosit erkannt worden. (1064) (Isomer mit Pinit). (Handwörterb. VI, pag. 156). Rhombische Prismen. Schmp. 199 bis 203°. Sublimirbar. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +31$ bis 32°. Sehr löslich in Wasser. Gährt nicht, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, auch nicht nach dem Erhitzen mit Salzsäure (1065).

Mit Jodwasserstoff giebt er beim Destilliren die theoretische Menge Methyljodür [FLINT und TOLLENS (1066)].

Di-Methyl-i-Inosit. Dambonit, $C_6H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2$ (Handwörterb. VI, pag. 156) hat sich als Di-Methyl-Inosit erwiesen.

Aus dem Kautschuck von Gabon (GIRARD) gewonnen, krystallisirt er als $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O$. Prismen. Schmp. 295°. Sublimirbar. Optisch inaktiv. Gährt und reducirt nicht. Giebt mit Jodwasserstoff inaktiven Inosit [MAQUENNE (1062)].

Rechtsdrehender Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

d-Inosit. β-Inosit.

Entsteht nach MAQUENNE (1067) aus Pinit (Methyl- d-Inosit) mit Jodwasserstoff. Krystalle; entweder wasserfreie Tetraëder oder nach dem Impfen mit dem Hydrat auch das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Dies Hydrat verwittert sehr leicht. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +65°$. Multirotation nicht vorhanden. Schmp. 247°.

Wasserfreier β-Inosit löst sich bei 11° in 1·5 Thln. Wasser. Das Hydrat löst sich schwerer. Alkohol löst wenig, Aether gar nicht.

Salpetersäure giebt die SCHEERER'sche Reaction (Handwörterb. VI, pag. 155), und der Abdampfrückstand giebt mit alkalischer Lösung von kohlensaurem Natron rothe Krystalle.

Jodwasserstoff und rother Phosphor geben Trijodphenol. Umwandlung in andre Modifikationen durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren gelingt nicht.

d-Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink. Harte, amorphe Masse. Leicht schmelzbar. Etwas flüchtig. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +9·75°$.

d-Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. Aus Inosit, Benzoylchlorür und Zink. Wird aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt. Prismatische Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol.

Derivate des d-Inosites.

Methyl-d-Inosit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Pinit, Sennit, Matezit.

Die eben genannten Stoffe sind nach MAQUENNE (1067) identisch und Derivate des rechtsdrehenden d-Inosites, welche Methyl als Oxmethyl enthalten, und welche mit Jodwasserstoff Methyljodür abspalten, wie dies vom Matezit bekannt war.

Pinit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ (Handwörterb. VI., pag. 159). Pinit (früher von MAQUENNE β-Pinit genannt), aus dem Harze von *Pinus lambertiana*, bildet harte Krystallwarzen. Schmp. 186°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +65·5°$ (1067, 1068).

Jodwasserstoff liefert bei 100° fast die theoretische Menge Methyljodür, und aus dem Rückstande erhält man d-Inosit.

Salpetersäure oxydirt Pinit, und der Rückstand giebt die Reactionen des oxydirten Inosites.

Matezit (früher $C_{10}H_{20}O_9$ geschrieben). (Handwörterb. VI., pag. 156). Dieser aus Kautschuk erhaltene Stoff ist identisch mit Pinit. $(\alpha)_D = +66°$ [COMBES (1068)], 65° [GIRARD (1069)].

Sennit (früher $C_6H_{12}O_5$ geschrieben). (Handwörterb. VI., pag. 160). Besitzt dieselbe Drehung und dieselben Eigenschaften wie Pinit und ist nach MAQUENNE's (1070) Meinung identisch mit Pinit.

Linksdrehender Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

l-Inosit.

Entsteht nach TANRET (1071) aus Quebrachit (s. u.) mit Jodwasserstoff neben Methyljodür. Bildet wasserfreie Krystalle oder aber das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, feine, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln. Schmelzpunkt 238°, verflüchtigt sich im Vacuum bei 250°. Dreht links, $(\alpha)_D = -65°$

(auf Anhydrid ber.). Löst sich in 2·3 Thln. Wasser von 12°, wenig in Alkohol, nicht in Aether.

l-Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Analog dem d-Hexacetat. Schmp. 247°. Dreht links, $(\alpha)_D = -10°$.

l-Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. Analog dem d-Hexabenzoat. Schmp. 252°.

Derivate des l-Inosites.

Methyl-l-Inosit. Quebrachit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Isomer mit Pinit und Bornesit.

Aus der Quebracho-Rinde (von *Aspidospermum quebracho*) erhielt Tanret (1071) durch Ausziehen mit Kalk und Alkohol, Entfernen des Alkohols, Reinigen des mit Essigsäure neutralisirten Auszuges mit Bleiessig, Fällen mit ammonialkalischem Bleiessig und Zersetzen des letztgenannten Niederschlages mit Schwefelsäure, eine Flüssigkeit, aus welcher mit Alkohol und Aether eine Masse gefällt wird, die nach dem Wiederlösen allmählich feine Krystalle von Quebrachit liefert, die ca. 1 Grm. auf 1000 Grm. Rinde betragen.

Der Quebrachit ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, vom spec. Gew. 1·54 bei 0° und schmilzt bei 186 bis 187°. Im Vacuum destillirt er gegen 210°. Dreht links, $(\alpha)_D = -80°$. Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie Fehling'sche Lösung sind ohne Wirkung, ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reducirt. Er ist gährungsunfähig. (Es steht n der angezogenen Literatur »*ne fermente que sous l'influence de la levure de bière.*« Augenscheinlich ein Druckfehler. Tollens).

Ammoniakalischer Bleiessig fällt ihn. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine linksdrehende Quebrachit-Schwefelsäure, welche amorphe Salze liefert.

Mit Jodwasserstoff liefert Quebrachit Jodmethyl und linksdrehenden Inosit, mit viel Jodwasserstoff tritt Benzolgeruch auf.

Mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht ein bei 80° schmelzendes Acetat.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein unbeständiges Nitrat.

Mit verdünnter Salpetersäure zeigt Quebrachit die rothe Inositreaction.

Racemo-Inosit, d-$C_6H_{12}O_6$ + l-$C_6H_{12}O_6$.

Diese der Traubensäure analoge, optisch inaktive Verbindung von Rechts- und Links-Inosit krystallisirt nach Maquenne und Tanret (1072), aus, wenn man Lösungen der beiden Inosite in je 4 Thln. Wasser mischt. Wasserfreie Krystalle von 253° Schmp., welche sich in 22 Thln. Wasser von 15° und 26 Thln. Wasser von 11° lösen, also viel schwerer löslich als Rechts- und Links-Inosit sind.

Essigsäure-Anhydrid giebt ein bei 111° schmelzendes, krystallisirtes Acetat.

Benzoylchlorid giebt ein mikrokrystallinisches Benzoat von 217° Schmp.

Der Racemo-Inosit oder durch Compensation inaktive Inosit ist verschieden von dem gewöhnlichen Inosit. Er scheint in Lösung sich in seine Bestandteile zu zerlegen, denn nach Berthelot (1073) wird beim Auflösen von Racemo-Inosit in Wasser mehr Wärme gebunden (auf $C_6H_{12}O_6$ 3·87 Cal.), als beim Lösen von d- oder l-Inosit (auf $C_6H_{12}O_6$ 2·04 Cal.). Diese Differenz ist nach Berthelot die beim Vereinigen von d- und l-Inosit freigewordene Wärme. Uebrigens wird nach Berthelot beim Auflösen des inaktiven, einfachen Inosits fast dieselbe Menge Wärme (3·38 Cal.) gebunden wie vom Racemo-Inosit.

Quercit, $C_6H_{12}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 157).

Eichelzucker. Pentoxyhexamethylen?

Da der Quercit mit Jodwasserstoff Produkte aus der aromatischen Gruppe liefert, wurde u. A. von KANNONIKOFF (1074) vermuthet, dass er dem Inosit nahe stehe und ringförmiges Pentahydroxy-Hexahydrobenzol, $C_6H_7(OH)_5$, sei. Doch ist dies nicht mit Bestimmtheit zu sagen [KILIANI und SCHEIBLER (1075)], der Quercit könnte auch ein Anhydro-Mannit sein.

Mit Salpetersäure von 1·39 spec. Gew. liefert Quercit nach KILIANI und SCHEIBLER bei niederer Temperatur etwas Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure, und zwar ist letztere dieselbe, welche aus Arabinose mit Salpetersäure entsteht. DESSAIGNES (1076) hatte keine Schleimsäure erhalten. Daneben entstehen viel unbestimmte Produkte.

Mit Jod und Kali bildet Quercit viel Jodoform (1075). Mit Kali und mit Silberoxyd konnten keine bestimmten Produkte erhalten werden.

Phloroglucit, $C_6H_{12}O_3$.

Trioxyhexamethylen. Cyclohexantriol.

Entsteht nach W. WISLICENUS (1077) aus Phloroglucin mit Natrium amalgam und Wasser (s. auch BAEYER (1078) Das Hydrat, $C_6H_{12}O_3 + H_2O$, bildet würfelähnliche Rhomboëder, welche leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Essigäther, nicht in Benzol und Aether löslich sind. Das Wasser entweicht leicht.

Das Hydrat schmilzt und schäumt bei 115°.

Das Anhydrid schmilzt bei 184° und destillirt bei hoher Temperatur ohne starke Zersetzung. Schmeckt schwach süss.

Benzoat und Acetat existiren.

Chinit, $C_6H_{12}O_2$.

Dioxyhexamethylen.

Ein von BAEYER (1078) aus dem Di-Keto-Hexamethylen, $C_6H_8O_2$, erhaltenes Dihydroxy-Derivat des cyklischen Hexamethylens, C_6H_{12}, also der dem Inosit nahestehende zweiwerthige ringförmige Alkohol.

Man stellt aus dem Succinylo-Bernsteinsäure-Ester durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure das Di-Keto-Hexamethylen, $C_6H_8O_2$, her und behandelt dies mit Natriumamalgam unter Durchleiten von Kohlensäure.

Von den anscheinend zugleich entstehenden zwei Modifikationen isolirt man die schwerer lösliche durch Ueberführung in das schön krystallisirende Di-Acetat, Abscheiden desselben und Zerlegen mit Baryt.

Chinit, $C_6H_{10}(OH)_2$. Krystallinische Krusten. Schmp. 143 bis 145°. Sublimirt und destillirt. Schmeckt erst süss, dann bitter. Ohne Wirkung auf FEHLING'sche Lösung und kalte Lösung von übermangansaurem Kalium.

Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert er Chinon. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert ein terpentinartig riechendes Produkt.

Chinit-Diacetat, $C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Krystallisirt schön. Schmp. 105 bis 106°.

Anhang zu den cyklischen Verbindungen.

Tetrahydro-Naphtylenglycol, $C_{10}H_{12}O_2$. Ein zweiwerthiger Alkohol des hydrirten Naphtalins, welcher dem (einringigen) Chinit analog sein wird, entsteht nach BAMBERGER und LODTER (1079) aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin.

Säuren verschiedener Art, welche mit den Kohlenhydraten zusammenhängen.

Einbasische, fünfwerthige Säuren mit 6 At. Kohlenstoff.

Saccharinsäuren, $C_6H_{12}O_6$, und deren Lactone oder Saccharine, $C_6H_{10}O_5$.

Saccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 176).

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Saccharin entsteht aus Dextrose und, wie es scheint, noch leichter aus Lävulose (1080).

Zur Darstellung von Saccharin giebt PELIGOT (1081) die folgende Vorschrift:

2 Kgrm. Rohrzucker werden zur Inversion ½ Stunde lang mit 4 Litern Wasser und 50 Grm. Oxalsäure gekocht, dann auf 9 Liter verdünnt, mit 1 Kilo gelöschtem Kalk vermischt und häufig geschüttelt. Nach 4 Tagen decantirt man die braun gewordene Flüssigkeit vom Bodensatz, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, versetzt mit Oxalsäure, bis mit Congopapier saure Reaction zu bemerken ist, dampft im Vacuum zum Syrup und lässt krystallisiren. 4 Kilo Zucker geben 125 Grm. umkrystallisirtes Saccharin.

Die specifische Drehung des Saccharins ist nach SCHNELLE und TOLLENS (1083) anfänglich $(\alpha)_D = +94{\cdot}2°$, nach 11 Tagen $= +88{\cdot}7°$. Temperaturerhöhung bewirkt Verminderung.

Die elektrische Leitfähigkeit des Saccharins untersuchte WALDEN (1084).

Saccharin nimmt nach SCHEIBLER (1085) mit Natriumamalgam Wasserstoff auf, und es liefert nach E. FISCHER (1086) mit Natriumamalgam einen reducirenden Zucker.

Saccharinsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$, entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1087) aus Saccharin, Phenylhydrazin, Essigsäure und Wasser bei einstündigem Erhitzen, scheidet sich langsam ab. Bildet Nadeln. Schmp. 164 bis 165°. Ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 178.)

Isosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Dies aus Milchzucker entstehende Saccharin entsteht aus Dextrose höchstens in Spuren, wenigstens ist kein isosaccharinsaures Calcium aus Glucose, Kalk und Wasser zu erhalten (1081).

Isosaccharin zeigt nach SCHNELLE und TOLLENS (1083) $(\alpha)_D = +63°$; Multirotation ist nicht vorhanden. Ueber elektrische Leitfähigkeit s. (1084).

Isosaccharinsäure-Anilid, $C_6H_{11}O_5 \cdot NHC_6H_5$, entsteht nach SOROKIN (1088) beim Erhitzen von Isosaccharin und Anilin. Aether fällt es. Nadeln. Schmp. 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Kalkwasser zerlegt es zu Anilin und Isosaccharinsäure.

Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 178).

Nach KILIANI's Vorschrift arbeitend, erhielten SCHNELLE und TOLLENS (1083) es aus Milchzucker. Specifische Drehung $(\alpha)_D = -46{\cdot}8°$; Multirotation ist nicht vorhanden.

Es entsteht nach KILIANI und SANDA (1089) aus Galactose mit Kalk leichter und sicherer als aus Milchzucker (s. Parasaccharin).

Metasaccharinsaures Barium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Prismen und Nädelchen. Schmp. 85°. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5 + H_2O$. Entsteht aus den Bestandtheilen beim Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Dünne Blättchen. Schmp. 100 bis 105°.

Parasaccharin, $C_6H_{10}O_5$

Parasaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Dies vierte Saccharin bildet sich nach KILIANI und SANDA (1089) aus Galactose mit Kalk, und zwar neben Metasaccharin, von welchem es schwer zu trennen ist.

Man digerirt 1 Thl. Galactose mit 10 Thln. Wasser und ½ Thl. Kalk 4 Wochen lang, zuerst tritt Gallertbildung, dann Verflüssigung und Braunfärbung ein. Man filtrirt, kocht die Lösung 3 Stunden lang, um braune Kalksalze möglichst abzuscheiden, filtrirt wieder und erhält nach dem Verdampfen metasaccharinsaures Calcium. Aus den Mutterlaugen erhält man nach dem Abscheiden des Kalks Milchsäure und nach theilweisem Sättigen mit Baryt ein Bariumsalz, in welchem neben Metasaccharinsäure auch Parasaccharinsäure ist. Man erhält nach dem Abscheiden des Baryts, Eindampfen und Auskrystallisiren des Metasaccharins einen Syrup, in welchem das Parasaccharin ist, aus diesem stellt man das parasaccharinsaure Barium her. Isosaccharinsäure wurde nie erhalten.

Parasaccharin, $(C_6H_{10}O_5)$, ist ein Syrup, welcher fast wie Metasaccharin links dreht.

Parasaccharinsaures Barium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Prismen und Nädelchen. Schmp. 87°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Calciumsalz. Amorph.

Phenylhydrazid, sehr leicht löslich, umkrystallisirbar. Beim Erhitzen mit 10 Thln. rauchendem Jodwasserstoff und ½ Thl. rothem Phosphor liefert Parasaccharin das Lacton der Aethyl-Hydroxybuttersäure,

$$\begin{array}{l} CH_3\ \ CH_2 \\ CH_2\ \ CH_2 \\ \quad CH \quad > O \\ \quad CO \end{array}$$

Beim Erhitzen mit Silberoxyd liefert Parasaccharin keine Essigsäure (?).

Glyconsäuren.

Einbasische Säuren, welche aus den Glycosen durch gelinde Oxydation entstehen.

Pentonsäuren.

1basische, 5werthige Säuren mit 5 At. Kohlenstoff.

$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ (Configuration pag. 641).

Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$ (Handwörterb. VI, pag. 184).

Die aus Arabinose entstehende Glyconsäure.

Bequemer als mittelst Brom lässt sich nach KILIANI (1090) Arabonsäure mittelst Salpetersäure herstellen. 1 Thl. Arabinose, 2 Thle. Salpetersäure, von 1·2 spec. Gew. werden 6 Stunden auf 35° erwärmt, dann mit Calciumcarbonat gekocht u. s. w. Arabonsäure als solche ist nicht fest bekannt.

Nach dem Abscheiden aus ihren Salzen dreht sie schwach links, dies verstärkt sich sehr bald, weil die Säure in Lacton übergeht [SCHNELLE (1091), ALLEN und TOLLENS (1092)].

Arabonsäure-Lacton, $C_5H_8O_5$. Nach FISCHER (1093) Schmp. 95 bis 98°. Dreht links, $(\alpha)_D = -73 \cdot 9°$. Wird Arabonsäure mit Wasser und Pyridin 3 Stunden auf 130° erhitzt, so geht sie z. Thl. in die optisch isomere Ribonsäure über. Umgekehrt geht Ribonsäure bei gleicher Behandlung z. Thl. in Arabonsäure über [FISCHER und PILOTY (1094)]. Erhitzt man zu

hoch, so geht die Arabonsäure z. Thl. unter Verlust von Wasser in Brenzschleimsäure über.

Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$. SCHNELLE (1091) fand 4 Mol. Wasser.

Strontiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Sr + 7\frac{1}{2}H_2O$, [ALLEN und TOLLENS (1092)]. An der Luft gehen 3 Mol. Wasser leicht fort. Viereckige Plättchen.

Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Entsteht nach E. FISCHER (1093) bei 6 stündigem Erhitzen von Arabonsäure mit der gleichen Menge Phenylhydrazin und 50 proc. Essigsäure auf dem Wasserbade und fällt beim Erkalten als gelbgefärbte, beim Umkrystallisiren farblose Blättchen liefernde Krystallmasse aus. Schmp. gegen 215°.

Arabonsäure-Nitril-Tetracetat, $C_5H_5N(C_2H_3O_2)_4$ oder $C_4H_5 \cdot CN(C_2H_3O_2)_4$, entsteht nach WOHL (1095) aus dem Arabinosoxim (pag. 664) durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid, es schmilzt bei 117 bis 118° und ist wenig löslich in kaltem Wasser. Mit verdünnten Alkalien sowie mit ammoniakalischer Silberlösung wird Cyan abgetrennt. (Siehe pag. 657.)

Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Die Glyconsäure der Xylose.

Xylonsäure stellten ALLEN und TOLLENS (1096) aus Xylose durch Oxydiren mit Brom her, indem sie 1 Thl. Xylose, 2 Thle. Brom und 5 Thle. Wasser anwandten und nachher den Bromwasserstoff mit Blei- und Silbercarbonat fortschafften, das krystallisirte Strontiumsalz herstellten und dies zersetzten. Xylonsäure ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten, sie ist isomer mit Arabonsäure. Sie dreht (gelöst war das Strontiumsalz in verdünnter Salzsäure) anfänglich links, dann rechts, $(\alpha)_D = +17 \cdot 5°$.

Strontiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Sr + 8\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt langsam in viereckigen Plättchen, dreht rechts, $(\alpha)_D = +12 \cdot 14°$ (1096).

Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca$, wird mit Alkohol aus wässriger Lösung gefällt. Amorph, sehr löslich.

Zink- und Silbersalz sind amorph.

Cadmiumsalz mit Bromcadmium, $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$, hat BERTRAND (1097) hergestellt.

1 Thl. Xylose, 5 Thle. Wasser, 1 Thl. Brom werden 24 Stunden in Berührung gelassen, dann erwärmt, mit kohlensaurem Cadmium gesättigt, zur Hälfte abgedampft, mit Alkohol versetzt, worauf sich das Salz in Krystallen abscheidet.

Cadmiumsalz mit Chlorcadmium, $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdCl_2 + 2H_2O$, entsteht aus dem vorigen, wenn man durch Digestion mit Bleicarbonat das Brom entfernt und Chlorcadmium zusetzt.

Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Eine der Arabonsäure stereoisomere Säure, welche aus Arabonsäure theilweise durch Erhitzen mit Pyridin entsteht.

FISCHER und PILOTY (1091) erhitzen 600 Grm. Arabonsäure-Lacton, 5400 Grm. Wasser, 500 Grm. Pyridin 3 Stunden auf 130°, kochen mit Baryt, bis das Pyridin fort ist, entfernen den Baryt mit Schwefelsäure und stellen nach Reinigung mit Thierkohle, Bleicarbonat etc. die Kalksalze durch Sättigen mit Calciumcarbonat her. Nachdem die meiste nicht umgewandelte Arabonsäure als Kalksalz abgeschieden ist, wandelt man die bleibende Lösung in Cadmiumsalz um, worauf nach dem Eindampfen ribonsaures Cadmium krystallisirt. Aus diesem stellt man die freie Säure her, welche als Lacton krystallisirt.

Ribonsäure-Lacton, $C_5H_8O_5$. Aus Essigäther krystallisirt es in langen, farblosen Prismen. Es reagirt neutral. Schmp. 72 bis 76°. Es dreht links, $(\alpha)_D = -18°$. Die Drehung verändert sich nicht beim Stehen.

Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Cd$. Nadeln und blumenkohlartige Massen. Schwerer als arabonsaures Cadmium in Wasser löslich, in kochendem Wasser leicht löslich, $(\alpha)_D = +0 \cdot 6°$.

Calcium-, Barium-, Bleisalz, sind sehr leicht löslich, gummiartig.

Quecksilberoxydsalz, gallertartig, bildet allmählich Nadeln.

Bleiessig fällt Ribonsäure aus.

Ribonsäure-Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Gleiche Theile Ribonsäure-Lacton, Phenylhydrazin, Wasser werden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete krystallinische Masse wird mit Alkohol zerrieben, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Warzen und Nadeln. Schmp. 162 bis 164°.

Beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 130° wandelt Ribonsäure sich theilweise wieder in Arabonsäure um.

Mit Natriumamalgam in angesäuerter Lösung geht Ribonsäure in Ribose über.

Mit Salpetersäure geht Ribonsäure in inaktive Trihydroxyglutarsäure über, welche verschieden von der inaktiven Trihydroxyglutarsäure aus Xylose zu sein scheint.

Anhang zu den Pentonsäuren.

Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Isodulcitonsäure. Rhamnosesaccharin (1099).

Einbasische, fünfwerthige Säure mit 6 At. Kohlenstoff.

$CH_3CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

Rhamnonsäure entsteht aus Rhamnose durch Oxydation mit Brom. [Will und Peters (1100), Raymann (1099), s. a. Schnelle und Tollens (1101)]. 55 Grm. Rhamnose, 150 Grm. Wasser, 80 Grm und 2 mal je 5 Grm Brom (1101) werden einige Stunden im Wasserbade erwärmt, bis die Farbe gelb ist. Man entfernt den Bromwasserstoff mit Bleicarbonat oder Silbercarbonat und dampft ab, worauf nach Will und Peters, sowie Rayman das Lacton krystallisirt, oder man stellt nach Schnelle und Tollens das gut krystallisirende Strontiumsalz her und zersetzt dies mit Schwefelsäure.

Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Nur in Lösung oder als Salz bekannt, sie geht schnell in Lacton über. Beim Freiwerden aus Salzen dreht sie anfangs schwach (— 7·7°), nach einiger Zeit oder nach dem Erwärmen stark nach links (— 34·3°), indem sie fast ganz in Lacton übergeht (1100).

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, nach Rayman krystallinisch, nach Will und Peters amorph.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$, amorph.

Strontiumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$ + 7 oder $7\frac{1}{2}H_2O$ (1101). Mikroskopische Sphärokrystalle, deren Wasser allmählich über Schwefelsäure, rasch bei 100° verdunstet.

Ammoniumsalz, $C_6H_{11}O_6 \cdot NH_4$, krystallinisch (1100).

Natriumsalz, Zinksalz, annähernd krystallisirt.

Kaliumsalz (1100), Kupfersalz (1099), amorph.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1102). Blättchen, schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol löslich. Schmp. 186 bis 190°.

Das Rhamnonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_5$, krystallisirt aus dem Syrup leicht in Stäbchen. (Krystallform s. Will und Peters (1100)], deren Form verschieden von derjenigen des isomeren Metasaccharins ist. Schmp. 150 bis 151° (1100). Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. In der Kälte sättigt es kaum Alkalilösung, beim Kochen 1 Mol. NaOH. Es dreht links. $(\alpha)_D$ sofort nach der Lösung — 38°, oder, falls erhitzt war, — 38·7°, nach einigen Tagen — 37·5°. Es geht ein kleiner Theil des Lactons allmählich in Säure über.

Rhamnonsäure reducirt Silberlösung und giebt mit Jod und Natron Jodoform (1099).

Mit Jodwasserstoff haben WILL und PETERS (1100) ein öliges Lacton und eine flüssige Säure erhalten.

Phenyl-Trihydroxybuttersäure, $C_{10}H_{12}O_5$.

Eine synthetisch von FISCHER und STEWART (1103) erhaltene Säure,

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH.$$

Zu Zimmtaldehyd-Cyanhydrin, welches in Chloroform gelöst ist, setzt man 1 Mol. Brom, um das Cyanhydrin des gebromten Zimmtaldehyds, d. h. das Nitril der zweifach gebromten Phenylhydroxybuttersäure zu bekommen.

$$C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot COH + CNH + 2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C\begin{matrix} OH \\ H \\ CN \end{matrix}$$

Aus diesem Nitril erhält man durch Behandeln mit Salzsäure das Lacton einer Phenyl-Monobrom-Dihydroxybuttersäure, $C_{10}H_9BrO_3$, und aus diesem mit Baryt die Phenyl-Trihydroxy-Buttersäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$. Letztere geht beim Abdampfen im Wasserbade in ihr Lacton über.

Das Lacton, $C_{10}H_{10}O_4$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 115 bis 117°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer löslich. Mit Basen geht es in die Säure, $C_{10}H_{12}O_5$, über.

Natriumsalz, sehr löslich, krystallisirt.

Silbersalz, $C_{10}H_{11}O_5 \cdot Ag$, krystallinischer Niederschlag, kann umkrystallisirt werden.

Hydrazid, $C_{10}H_{11}O_4 \cdot H_2N_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Lacton und Phenylhydrazin im Wasserbade; bald krystallisirendes Oel. Farblose Plättchen. Schmp. 160 bis 167°.

Isoarabinsäure, (?), $C_6H_{10}O_5$ (?) (s. pag. 654).

Eine nach BALLO (1104) synthetisch entstehende Substanz, welche der Arabinsäure nahe stehen soll.

1 Thl. Weinsäure
1 „ oder auch nur $\frac{1}{10}$ Thle. Eisenvitriol
2 „ Wasser

werden, längere Zeit erwärmt, vom entstandenen, grauen Niederschlag abfiltrirt, eingedampft, mit Alkohol extrahirt. Die Lösung soll Isoarabinsäure enthalten, man neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und erhält das Calciumsalz.

Isoarabinsäure, $C_6H_{10}O_5$. Amorph, dreht rechts, $(\alpha)_D = +20^\circ$.

Isoarabinsäure-Hydrat, $C_6H_{12}O_6$. Krystallinisch.

Kaliumsalz, $C_6H_9O_5 \cdot K$. Krystallisirt gut.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$. Krystallisirt, Lösung ist klebrig.

Basisches Salz, $(C_6H_9O_5)_2Ca \cdot CaO + 8H_2O$. Scheidet sich leicht aus dem neutralen Salz ab.

Bleisalze existiren ebenfalls.

Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (1105) sowie nach CONRAD (1106) geht die sogen. Isoarabinsäure leicht wieder in Weinsäure über, ist also wohl ein anhydrid- oder lactonartiges Derivat der letzteren, und sie wird eine andere als die obige Formel besitzen.

Hexonsäuren oder eigentliche Glyconsäuren.

Einbasische, 6werthige Säuren mit 6 Atomen Kohlenstoff.

$CH_2OH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot COOH$. (Config. pag. 636, 637).

Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

Existirt als d-, l-, i-Gluconsäure.

d-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$. (Handwörterb. VI, pag. 180).

Glyconsäure.

Bei der Herstellung (1107) derselben haben SCHNELLE und TOLLENS das Brom etwas vermindert.

100 Grm. Glucose
500 „ Wasser
175 „ Brom

lässt man 12 Stunden bei 40° und zuletzt etwas wärmer stehen, erhitzt dann im Wasserbade und sättigt mit Bleicarbonat. Das Filtrat wird mit Calciumcarbonat gekocht und liefert nach dem Entfärben mit Thierkohle das Calciumsalz. Aus diesem gewinnt man die Gluconsäure durch Zersetzen mit Oxalsäure. Aus den Syrupen krystallisirt langsam das Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Die Krystalle werden auf Thon, mit Alkohol etc. gereinigt [E. FISCHER (1108)]. Bei Anwendung von viel weniger Brom erhielten SCHNELLE und TOLLENS eine andere Verbindung.

d-Gluconsäure entsteht nach E. FISCHER (1109) durch theilweises Umlagern der Mannonsäure mit Chinolin.

20 Grm. Mannonsäurelacton
40 „ Chinolin
5 „ Wasser

werden auf 140 bis 150° erhitzt, dann wird durch Destilliren mit Barytwasser das Chinolin vertrieben, darauf wird der Baryt mit Schwefelsäure entfernt, das Filtrat mit Brucin gekocht und unveränderte Mannonsäure als Brucinsalz entfernt. In der Lösung bleibt d-Gluconsäure, welche als Hydrazid und dann als Calciumsalz gewonnen wurde.

d-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Nur in Salzen beständig, nach dem Abscheiden geht sie in der Kälte langsam, in der Wärme schnell theilweise in Lacton über. Zuerst ist die Drehung sehr schwach rechts, oder auch sehr schwach links, dann steigt sie.

Gluconsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Krystalle, sehr löslich in Wasser, Schmp. 130 bis 135°. Dreht rechts $(\alpha)_D = +68\cdot2°$, die Drehung geht langsam auf ca. 20° zurück, indem das Lacton z. Thl. in Gluconsäure übergeht.

Mit Natriumamalgam liefert es in saurer Lösung d-Glucose (1109) mit allen ihren Eigenschaften.

Mit einer sehr verdünnten, fast farblosen Eisenchloridlösung giebt Gluconsäure nach BERG (1110) eine lebhafte Gelbfärbung.

Mit Brom erhielt TIEMANN (1111) eine stark reducirende Säure, welche mit Kalium und mit Calcium Salze von der Zusammensetzung derjenigen der Glucuronsäure und mit Phenylhydrazinacetat in der Kälte ein bei 184 bis 185° schmelzendes Phenylhydrazid liefert.

Salze der Gluconsäure.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$. Drehung rechts, $(\alpha)_D = +6\cdot6$ bis $7\cdot0°$.

Bei 100° ist es nach SCHNELLE und TOLLENS wasserfrei, nach E. FISCHER hält es dann 1 Mol. H_2O, es löst sich in 5 Thln. kochenden Wassers.

Gluconsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1112). Je ein Thl. Gluconsäure, Phenylhydrazin, 50 § Essigsäure werden mit 10 Thln. Wasser ½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid ab, es wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Farblose, glänzende, kleine Prismen. In kaltem Wasser recht schwer, in heissem reichlich löslich. Schmp. 200°, sintert bei 195°. Barytwasser zerlegt es; nach dem Entfernen des Phenylhydrazins mit Aether, des Baryts mit Schwefelsäure und dem Sättigen mit Kalk erhält man gluconsaures Calcium.

l-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Diese Säure entsteht nach E. FISCHER (1113) neben l-Mannonsäure aus Arabinose mit Blausäure etc., und ferner beim Erhitzen von l-Mannonsäure mit Chinolin.

Da das l-Gluconsäure-Lacton schwieriger krystallisirt als das l-Mannonsäure-Lacton (s. d.), bleibt es in den von letzterem abgesogenen Mutterlaugen und wird dann entweder unter Umwandlung in das Hydrazid oder durch Krystallisation des l-gluconsauren Calciums abgeschieden.

Die Umwandlung von l-Mannonsäure in l-Gluconsäure wird durch Erhitzen mit Chinolin auf 140° ausgeführt. Es wird stets nur ein Theil der Mannonsäure umgewandelt. Die Isolirung geschieht (nach Absonderung des Mannonsäurelactons) als Hydrazid oder als Calciumsalz.

Die schliesslich erhaltenen Flüssigkeiten werden zum Syrup verdampft.

l-Gluconsäure dreht stark links. Sie wird durch Erhitzen mit Chinolin theilweise wieder in l-Mannonsäure zurückverwandelt (bis zum Gleichgewichtszustande). Mit Salpetersäure liefert sie l-Zuckersäure. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung l-Glucose.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, entsteht beim Kochen mit Calciumcarbonat, blumenkohlartig vereinigte Nadeln, löst sich in 5 Thln. kochenden Wassers. Dreht links $(\alpha)_D = -6{\cdot}64°$ ohne Birotation. Setzt man Salzsäure zu, so dass die Säure frei wird, und kocht, so entsteht starke Linksdrehung.

Ein basisches Calciumsalz entsteht mit Aetzkalk, flockiger Niederschlag.

Barium-, Strontium-Calciumsalze sind amorph.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose, kleine Tafeln. Schmp. gegen 200°.

i-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach E. FISCHER (1113) beim Mischen gleicher Theile d- und l-Gluconsäure und aus i-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin. Syrup, dreht nicht. Salpetersäure liefert i-Zuckersäure.

Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$. Durch Mischung von d- und l-gluconsaurem Calcium und Abdampfen. Krystallisirt. Optisch inaktiv. Schwerer als die Isomeren löslich. 1 Thl. löslich in 16 bis 20 Thln. Wasser.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose Warzen. Schmp. 180 bis 190°.

Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Existirt in 3 stereoisomeren Modifikationen.

d-Mannonsäure aus Mannose.

l-Mannonsäure (l-Arabinose-Carbonsäure).

i-Mannonsäure.

d-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach E. FISCHER und HIRSCHBERGER (1114) aus 1 Thl. Mannose, 5 Thln. Wasser, 2 Thln. Brom; man entfernt den Bromwasserstoff mit Silberoxyd etc.

und fällt die Mannonsäure als Hydrazid, welches man nach der Reinigung mit Baryt kocht; das freigewordene Phenylhydrazin wird mit Aether entfernt, worauf aus der von Baryt befreiten Lösung nach dem Eindampfen das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt.

Entsteht aus d-Gluconsäure beim Erhitzen mit Chinolin [FISCHER (1114), 1109)], und wird als Lacton oder als Brucinsalz abgeschieden.

Ueber die Bereitung aus i-Mannonsäure s. l-Mannonsäure.

Mannonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, farblose Nadeln. Schmp. 149 bis 153°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 53{\cdot}8°$. Liefert mit Salpetersäure Mannozuckersäure.

Mit Natriumamalgam wird es zu d-Mannose reducirt.

Durch Erhitzen mit Chinolin (1109) (20 Grm. d-Mannonsäurelacton, 5 Grm. Wasser, 40 Grm. Chinolin) auf 150 bis 155° wird es z. Thl. in d-Gluconsäurelacton umgewandelt. Die nicht veränderte Mannonsäure wird als Brucinsalz, die entstandene Gluconsäure als Phenylhydrazid abgeschieden. Beim Kochen mit Basen und Carbonaten bildet sie Salze.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, bildet, aus Wasser krystallisirt, mikroskopische Prismen. Alkohol fällt es.

Strontiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Sr + 3H_2O$. Aus Alkohol krystallisiren kleine, glänzende Prismen.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$. Amorph.

Hydrazid, $C_6H_{11}O_6{\cdot}N_2H_2C_6H_5$. Farblose, glänzende, schiefe Prismen. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schmp. 214 bis 216°.

l-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Arabinose-Carbonsäure (s. Handwörterb. VI, pag. 183).

Die von KILIANI aus Arabinose bereitete Arabinose-Carbonsäure ist nach E. FISCHER (1114) das Antilogon der d-Mannosecarbonsäure aus Mannose, und folglich bildet sie beim Mischen mit d-Mannonsäure die i-Mannonsäure.

Aus i-Mannonsäure lässt sie sich wahrscheinlich durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* abscheiden, besser durch Krystallisation des Strychninsalzes der i-Mannonsäure.

Man kocht das inaktive Lacton mit Strychnin und 70proc. Alkohol, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Es krystallisiren Salze, aus welchen beim Kochen mit absolutem Alkohol sich l-mannonsaures Strychnin abscheidet, in der Mutterlauge bleibt d-mannonsaures Strychnin, welches man durch Krystallisation des d-mannonsauren Morphins rein erhält.

Mit Baryt und Aether entfernt man das Strychnin und erhält dann das l-Mannonsäure-Lacton.

Durch Natriumamalgam in saurer Lösung wird sie zu l-Mannose reducirt.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3H_2O$ (1108). Durch Kochen von Lacton, Wasser und Calciumcarbonat, Filtriren, Abscheiden mit Alkohol erhalten. Zu Nädelchen erstarrender Syrup.

i-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Diese (vielleicht racemische) Verbindung entsteht beim Mischen gleicher Theile d- und l-Mannonsäure (1115), und es bleibt beim Abdampfen das

i-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, als farblose, strahlige Krystallmasse, welche lange Prismen liefert. Ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich. Schmp. 149 bis 155°. Schmeckt süss. Optisch inaktiv.

Nicht durch einfaches Krystallisiren, wohl aber durch Schimmelvegetation (*Penicillium*), sowie durch Krystallisation der Salze mit optisch aktiven Basen, wie Strychnin und Morphin, wird es in d- und l-Mannonsäure gespalten. Durch Erhitzen mit Chinolin wird es theilweise in i-Gluconsäure umgewandelt (1113). Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert es i-Mannose.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, entsteht beim Kochen des i-Lactons mit Wasser und Calciumcarbonat; feine Nadeln, in 60 bis 70 Thln. siedenden Wassers löslich, krystallisirt erst nach dem Eindampfen wieder aus.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Beim Erwärmen von i-Lacton, Phenylhydrazin, Wasser und Essigsäure fällt es in kochsalzähnlichen Krystallen aus. In Wasser schwerer als die Isomeren löslich, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 230°.

3. Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

In ihren Eigenschaften der Gluconsäure ähnlich. Existirt als d-, l-, i-Gulonsäure.

d-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach Thierfelder (1121) aus Glucuronsäure und nach E. Fischer und Piloty (1122) aus Zuckersäure durch Reduction mit Natriumamalgam. Aus Zuckersäure-Lacton stellt man zuerst durch Reduction in saurer Lösung rohe Glucuronsäure her, dann lässt man alkalisch werden und fährt fort, bis die Reductionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung verschwunden ist, dann scheidet man das Natriumsulfat mit Alkohol ab u. s. w.

Der Syrup scheidet Krystalle des Lactons ab. Gluconsäure entsteht nicht oder kaum hierbei.

Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Schmp. 180 bis 181°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 56{\cdot}1°$ (1121); 55·1° (1121), die Drehung bleibt constant (1121). Die Säure selbst (Calciumsalz mit Schwefelsäure) dreht sehr schwach links (1121). Giebt mit Natriumamalgam d-Gulose und mit Salpetersäure Zuckersäure (1122).

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Amorph. Dreht links: $(\alpha)_D = -14{\cdot}45°$.

Kalium- und Bariumsalz krystallisiren nicht.

Phenylhydrazid. 1 Thl. Gulonsäure-Lacton, 1 Thl. Phenylhydrazin, 3 Thle. Wasser scheiden beim Erhitzen im Wasserbade nach 1 Stunde das Hydrazid als Krystallbrei ab. Leichter als Glucon-, Mannon-, Galactonsäure-Hydrazid löslich. Schmp. 147 bis 149°.

l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Xylose-Carbonsäure.

Nach Fischer und Stahel (1123) verwandelt sich Xylose mit Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak in 2 Tagen in das Amid der obigen Säure, man kocht mit Baryt, bis das Ammoniak fort ist, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und verdampft zum Syrup, aus welchem das Lacton krystallisirt. In der Mutterlauge bleibt eine andere Säure (Idonsäure, No. 12 auf pag. 637).

Gulonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Grosse Prismen [Haushofer (1123)]. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Lösung reagirt anfangs neutral. Schmp. 179 bis 181°. Dreht links, $(\alpha)_D = -55{\cdot}4°$. Schmeckt schwach süss.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert es l-Gulose.

1 Thl. Lacton und 2 Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. geben, wenn sie 24 Stunden auf 50° erhitzt und dann verdampft werden, l-Zuckersäure.

Basisches Bariumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$, löslich in viel heissem Wasser, krystallisirt daraus in feinen Kryställchen.

Neutrales Bariumsalz, sehr löslich.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, sehr löslich, scheiden sich langsam aus dem Syrup ab.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Wie die sehr ähnliche d-Verbindung herzustellen. Schmp. 147 bis 149°.

i-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt nach E. FISCHER und STAHEL (1123) aus dem abgedampften Gemenge von d- und l-Gulonsäure. Schmp. 160°, also 20° niedriger als die Isomeren. Nach VAN T'HOFF (1124) ist es keine Verbindung, sondern ein Gemenge der Componenten.

Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Nach einer kurzen Mittheilung von E. FISCHER (3a, pag. 3203) entsteht l-Idonsäure neben l-Gulonsäure bei der Blausäure-Addition an Xylose.

Erhitzung mit Pyridin wandelt die l-Idonsäure z. Thl. in l-Gulonsäure um, und letztere wird auf gleiche Weise z. Thl. in l-Idonsäure übergeführt.

d-Idonsäure entsteht aus d-Gulonsäure durch theilweise Umlagerung beim Erhitzen mit Pyridin.

Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Existirt nach E. FISCHER als d-Galactonsäure, l-Galactonsäure und i-Galactonsäure. Letztere wird die racemische Verbindung sein.

d-Galactonsäure, (s. Handwörterb. VI, pag. 182).

Die früher bekannte Säure, welche aus Galactose mit Brom hergestellt wird [s. a. SCHNELLE und TOLLENS (1107)]. Aus dem Calciumsalz abgeschieden und eingedampft, krystallisirt sie als

Galactonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, in feineren Krystallen von ca. 92° Schmp., und als

Galactonsäure-Lacton-Hydrat, $C_6H_{10}O_6$, H_2O, in gröberen Krystallen vom Schmp. 65°, welche wohl verschieden von den von KILIANI als Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, beschriebenen Krystallen sein werden.

Das Lacton und die Lactonsäure drehen links, $(\alpha)_D$ des Lactons (1107) anfänglich = — 70 bis 72°; $(\alpha)_D$ der Galactonsäure (galactonsaures Calcium mit Salzsäure) anfänglich = — 10°, bald tritt viel stärkere Drehung ein, weil Lactonbildung stattfindet [s. a. FISCHER und HERTZ (1116)].

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton nach E. FISCHER (1117) Galactose.

Beim Erhitzen mit Pyridin wird Galactonsäure theilweise in Talonsäure (1118) verwandelt. Neben dieser entsteht unter Wasserverlust Oxymethylbrenzschleimsäure (1119).

Galactonsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1112) beim Erhitzen von 1 Thl. Galactonsäure, 10 Thln. Wasser, 1 Thl. Phenylhydrazin, 1 Thl. 50proc. Essigsäure im Wasserbade. Farblose, glänzende Blättchen. chmp. 200 bis 205°, nicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

l-Galactonsäure.

Wird nach FISCHER und HERTZ (1120) aus i-Galactonsäure durch Krystallisation der Strychninsalze gewonnen. d-galactonsaures Strychnin krystallisirt zuerst, l-galactonsaures Strychnin bleibt in Lösung. Man gewinnt die l-Galactonsäure nach Abscheidung des Strychnins als Calciumsalz, welches als leichter löslich von unzersetztem i-galactonsaurem Calcium zu trennen ist,

Das l-Galactonsäure-Lacton (Calciumsalz mit Salzsäure nach dem Erhitzen) dreht stark rechts, ähnlich der Linksdrehung, welche d-galactonsaures Calcium mit Salzsäure zeigt.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht l-Galactose.

Die Calcium- und Cadmiumsalze, sowie das Phenylhydrazid sind den Verbindungen der d-Galactonsäure entsprechend.

i-Galactonsäure.

Entsteht nach E. Fischer und Hertz (1120) aus Schleimsäure-Lacton oder Schleimsäure-Diäthylester mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Man isolirt sie als Baryumsalz, welches dann mit Schwefelsäure zersetzt wird.

i-Galactonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, bildet feine Prismen. Schmp. 122 bis 125°. In Aceton und in Essigäther ist es schwer löslich. Mit Salpetersäure liefert es Schleimsäure. Es wird mit Natriumamalgam in saurer Lösung zu i-Galactose. Spaltet sich durch Krystallisation der Strychninsalze in d- und l-Galactonsäure.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Prismen. Obgleich in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt es langsam aus.

Cadmiumsalz, $(C_9H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$. Kugelförmig verwachsene Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. Es existirt ein unlösliches basisches Salz, welches durch Kohlensäure zersetzt wird.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmp. gegen 205°.

Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Wohl d-Talonsäure.

Entsteht nach E. Fischer (1118) theilweise aus d-Galactonsäure durch Erhitzen mit Chinolin oder besser Pyridin auf 140 bis 150°. Man treibt nachher mit Baryt das Pyridin aus, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, kocht mit Cadmiumhydroxyd und lässt die unveränderte Galactonsäure als Cadmiumsalz krystallisiren, aus der Mutterlauge gewinnt man mit Bleiessig ein unlösliches Bleisalz der Talonsäure, und nachher krystallisirtes Brucinsalz und reine Talonsäure. Talonsäure ist syrupförmig, bildet mit Salpetersäure Taloschleimsäure, welche leicht löslich ist. Ihr Lacton bildet mit Natriumamalgam in saurer Lösung Talose. Beim Erhitzen mit Pyridin geht Talonsäure theilweise wieder in d-Galactonsäure über.

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_3O$. Wird durch Alkohol als Syrup, der sich in feine Nadeln verwandelt, gefällt. In Wasser sehr löslich.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Aus concentrirten Lösungen zu gewinnen. Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. Schmp. gegen 155°.

Chitonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Zerlegt man Glycosamin aus Chitin mit salpetriger Säure, so entsteht bekanntlich eine glycoseartige, noch nicht isolirte Substanz (die Chitose), diese liefert nach E. Fischer und Tiemann (1125) beim Oxydiren mit Brom die entsprechende Glyconsäure, die Chitonsäure, wozu ausführliche Vorschrift gegeben wird. Man isolirt sie als Calciumsalz.

Chitonsäure. Beim Eindampfen der aus dem Calciumsalz und Oxalsäure erhaltenen Lösung bleibt ein Syrup, der ein Gemenge der Säure und ihres Lactones zu sein scheint. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 44{\cdot}5°$. Giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Isozuckersäure, mit Natriumamalgam wurde kein Zucker erhalten.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Vierseitige Plättchen, in heissem Wasser leicht löslich, in 12 Thln. Wasser von 20° löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +32·8°$.

Strontiumsalz, krystallisirt, sehr leicht löslich.

Barium- und Cadmiumsalz sind als Gummi erhalten.

Bleisalz ist mit Bleiessig nicht zu fällen.

Phenylhydrazid sehr leicht löslich.

Anhang zu Chitonsäure.

Chitaminsäure, $C_6H_{13}NO_6$.

Entsteht nach E. Fischer und Tiemann (1125) beim Oxydiren von Glycosamin mit Brom und Wasser. Farblose Blätter oder Nadeln. In kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Dreht in wässriger Lösung wenig rechts, in salzsaurer Lösung stärker.

Kupfersalz, $(C_6H_{12}NO_6)_2Cu$. Blaue Krystallmasse.

Silbersalz, weisse Nadeln.

Zinksalz, Krystalle.

Die Säure bildet auch mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallisirte Verbindungen.

Bromhydrat, $C_6H_{13}NO_6·HBr$.

Mit Jodwasserstoff verliert die Chitaminsäure Sauerstoff und bildet eine Amidooxycapronsäure, anscheinend $C_6H_{13}NO_3$. Diese krystallisirt in Prismen und Tafeln und schmilzt bei 220 bis 230°. Mit salpetriger Säure liefert Chitaminsäure Chitarsäure.

Chitarsäure, $C_6H_{10}O_6$.

Entsteht nach Fischer und Tiemann (1125), wenn man Chitaminsäure in Salzsäure löst und mit salpetrigsaurem Silber zersetzt. Man isolirt sie als Calciumsalz.

Chitarsäure ist als Gemenge von Syrup mit Krystallen erhalten. Dreht rechts. Mit Salpetersäure entsteht eine Säure, welche ein krystallinisches Calciumsalz (vielleicht Isozuckersäure) liefert.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$, hübsche Krystalle, welche verwittern und bei 140° wasserfrei werden.

Phenylhydrazid nicht schwer löslich.

Anhang zu den Hexonsäuren.

Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$.

Rhamnosecarbonsäure. Isodulcitcarbonsäure.

Wie andere Derivate der Rhamnose halten auch diese Verbindungen trotz des Namens »Hexonsäure« 7 At. Kohlenstoff (s. pag. 707 Anm.).

$$CH_3·CHOH·CHOH·CHOHCHOH·CHOH·COOH.$$

Zwei isomere »antiloge« Säuren.

α-Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$.

Aus Rhamnose entsteht durch Addition von Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins mit Basen die α-Rhamnohexonsäure. Nach Fischer und Tafel (1126) erwärmt man 25 Grm. Rhamnose, 25 Grm. Wasser und 7·5 Cbcm. Blausäure-Anhydrid auf 30°, kühlt nach einiger Zeit ab und zersetzt nach längerem Stehen und dem Verjagen der überschüssigen Blausäure mit Baryt. Nach dem Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Eindampfen krystallisirt das Bariumsalz der Säure [s. a. Will und Peters (1127)].

Nach dem Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure und Abdampfen erhält man das Lacton der Säure in Krystallen. Die Säure selbst ist unbeständig.

Rhamnohexonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_6$, Nädelchen. Schmp. 168 bis 169°. In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich, dreht rechts, $(\alpha)_D = +83{\cdot}8°$ (1128). Natriumamalgam reducirt zu α-Rhamnohexose (1129).

Bariumsalz, $(C_7H_{12}O_7)_2Ba$, Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_{12}O_7)_2Ca$, gummiartig.

Cadmiumsalz, $(C_7H_{12}O_7)_2Cd$, farblose, glänzende Blättchen, in 271 Thln. kalten und 20 Thln. heissen Wassers, nicht in Alkohol löslich (1129).

Rhamnose-Carbonsäure bildet mit Jodwasserstoff und Phosphor eine ölige Säure (1126).

Beim Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung geht die Säure in Rhamno-Hexose, $C_7H_{14}O_6$, über [FISCHER und PILOTY (1128)].

Mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. liefert sie durch Oxydation Schleimsäure [FISCHER und MORELL (1129)].

Basisches Bleisalz entsteht als weisser Niederschlag mit Bleiessig.

Brucinsalz aus der Säure und Brucin erhalten, Warzen bei 120 bis 123° schmelzbar, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

Phenylhydrazid (1112, 1129), $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin und Essigsäure. Bei 210° schmelzende, farblose, sechseitige Blättchen, welche in 72 Thln. Wasser von 17° löslich sind.

β-Rhamnohexonsäure.

Das Lacton der α-Säure geht nach E. FISCHER und MORELL (1129) beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im Autoclaven auf 150 bis 155° theilweise in die β-Säure über. Man kocht dann mit Baryt das Pyridin fort und erhält einen grossen Theil der α-Säure als Bariumsalz zurück und einen anderen Theil als Cadmiumsalz. Die als Cadmiumsalz in der Mutterlauge gebliebene β-Säure wird mit Brucin verbunden als krystallisirtes Salz gewonnen.

β-Rhamnohexonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_6$, farblose, glänzende Platten. Schmp. 134 bis 138°, sehr leicht löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +43{\cdot}34°$.

Bariumsalz und Cadmiumsalz sehr leicht löslich, letzteres bildet ein Gummi.

Brucinsalz. Kugelige Krystallaggregate. Schmp. 114 bis 118°. Sehr leicht in Wasser, schwer in Aceton, sehr schwer in Aether löslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, durch Erhitzen mit Wasser und Phenylhydrazin zu erhalten. Absoluter Alkohol und Aether fällen es krystallinisch. Aus Alkohol oder Aceton umzukrystallisiren. In Wasser sehr leicht löslich. Schmp. gegen 170°.

β-Rhamnohexonsäure wandelt sich durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser theilweise in die α-Verbindung zurück.

Mit Natriumamalgam und Wasser bildet sich ein Zucker, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 200° schmelzendes Osazon, also das Osazon der Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$, liefert.

Mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bildet β-Rhamnohexonsäure die der Schleimsäure isomere, leicht lösliche l-Taloschleimsäure, von $(\alpha)_D = -33{\cdot}9°$ (1129).

Anhang zu den Hexonsäuren,

Glucuronsäure.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ (s. Handwörterb. VI, pag. 194).

Lacton, $C_6H_8O_6$.

COOH · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · COH (Configuration s. pag. 640).

Nach E. FISCHER und PILOTY (1122) erhält man Glucuronsäure durch Reduction der Zuckersäure.

Man behandelt Zuckerlactonsäure längere Zeit mit 2½ proc. Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung. Nach Entfernung des Natriumsulfats mit Alkohol und noch vorhandener Zuckersäure mit Bleiweiss u. s. w. erhält man aus der abgedampften Flüssigkeit Krystalle von Glucuronsäure. Zugleich entsteht durch weitere Reduction nicht unbedeutend Gulonsäure.

Vielleicht entsteht sie (oder ein Isomeres) aus Gluconsäure mit Brom [TIEMANN (1111)].

Bei der Bildung von Glucuronsäure-Derivaten im Organismus aus Traubenzucker wird augenscheinlich die Aldehydgruppe des Traubenzuckers durch Verbindung mit den eingegebenen fremden Stoffen festgelegt und vor der Oxydation bewahrt; zugleich wird die entgegengesetzt liegende Gruppe CH_2OH zu COOH oxydirt [E. FISCHER und PILOTY (1122)]. Glucuronsäureanhydrid besitzt nach MANN und TOLLENS (1130) $(\alpha)_D = + 18{\cdot}2$ bis $18{\cdot}4°$.

Glucuronsäure bildet nach THIERFELDER (1131) beim Erhitzen mit Kali keine Milchsäure, dagegen Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure.

Beim Gähren von Glucuronsäure mit Kloakenschlamm tritt vielleicht Milchsäure auf.

Mit concentrirter Schwefelsäure [v. UDRANSKY (1132)], sowie besonders beim Kochen und Destilliren von Glucuronsäure und ihren Derivaten mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure tritt viel Furfurol auf [GÜNTHER, DE CHALMOT, MANN und TOLLENS (1133, 1130)], nach MANN ca. 17§. Dies kann zur quantitativen Bestimmung der Glucuronsäure dienen. Zugleich entweicht 1 Mol. Kohlensäure.

Glucuronsäure giebt ferner mit Phloroglucin und Salzsäure dieselbe Farbenreaction und denselben Spectral-Absorptionsstreifen, wie die Pentosen (1133).

Mit Natriumamalgam giebt Glucuronsäure nach THIERFELDER (1120) Gulonsäure, welche als Lacton krystallisirt.

Das Phenylosazon der Glucuronsäure ist nach HIRSCHL (1134), wenn man eine Stunde lang erwärmt, braungelb, amorph und schmilzt bei 150°. Es ist nicht mit Glucosazon zu verwechseln und stört nicht die Bildung des letzteren.

Glucuronsäure-Dibenzoat, $C_6H_8O_5(C_7H_5O_2)_2$, entsteht nach THIERFELDER (1131) beim Schütteln von Glucuronsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Zähe, hart werdend, in Wasser unlöslich, reducirt FEHLING'sche Lösung. Schmp. 107°.

Anilido-Glucuronsaures Kalium, $C_6H_9O_6 \cdot K \cdot C_6H_5N$. Entsteht aus glucuronsaurem Kalium mit Anilin. In Wasser lösliche Flittern, linksdrehend, Schmp. 177°.

Toluylendiamin-Derivat, $(C_6H_9O_6K)_2C_7H_8N_2$, entsteht aus den Bestandtheilen, ist dem vorher genannten Salze ähnlich.

Von den nach Eingabe verschiedener Stoffe im Harn auftretenden linksdrehenden Glucuronsäurederivaten möge noch folgendes erwähnt sein:

Phenylglucuronsäure, $C_6H_9O_7 \cdot C_6H_5$ [KÜLZ (1135)]. Der Harn von Lapins, welche täglich 0·5 Grm. Phenol erhalten haben, wird verdampft, und die Phenylglucuronsäure mit Alkohol und Aether ausgeschüttelt. Durch Fällen mit Bleiessig wird sie als basisches Salz abgeschieden.

Sie krystallisirt in asbestartigen Nadeln. In warmem Wasser löslich. Schmp. etwa bei 148°. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie in Phenol und Glucuronsäure gespalten, sie reducirt folglich nach dem Kochen mit Schwefelsäure FEHLING'sche Lösung.

Kaliumsalz krystallisirt, ist in Alkohol schwer löslich.

Natriumsalz krystallisirt.

Bariumsalz krystallisirt nicht.

Basisches Bleisalz (s. o.).

Hydrochinon-Glucuronsäure.

Resorcin-Glucuronsäure.

Thymol-Glucuronsäure.

Diese mit Glucuronsäure gepaarten Säuren entstehen nach KÜLZ (1135) nach Eingabe der betreffenden Substanzen an Lapins und Kaninchen. Stets drehte der Harn links.

Die Säuren und ihre Salze sind, wie bei der Phenylglucuronsäure beschrieben ist (s. o.), aus dem Harn isoliert, jedoch nicht krystallinisch erhalten worden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden sie in ihre Bestandtheile zerlegt.

Terpenoglucuronsäure entsteht nach KÜLZ (1135), [s. a. ALMEN, MALMSTEN, SCHMIEDEBERG, VETLESEN, Citate s. KÜLZ (1135)] nach Eingabe von Terpentinöl. Die Säure und ihre Salze sind amorph. Sie wird sehr leicht gespalten und dadurch reducirend. Als Spaltungsprodukt erhält man

Terpentinol, $C_{10}H_{16}O$, als Oel.

Chinäthonsäure.

Die freie Chinäthonsäure ist $C_6H_9O_7 \cdot C_6H_4OC_2H_5$; sie spaltet nach LEHMANN (1136) beim Kochen mit Säuren Paroxyphenetol (Hydrochinonäthyläther) ab.

Silbersalz, $C_{14}H_{19}O_9Ag$.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{17}O_8K$.

Dichlorthymol-Glucuronsäure, $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$, $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{10}H_{12}Cl_2O$, wird nach BLUM (1137) aus dem nach Eingabe von Thymol entleerten menschlichen Harn mit Salzsäure und unterchlorigsaurem Natron in Nadeln abgeschieden. In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Schmp. 125 bis 126°. Dreht links, $(\alpha)_D = -66° 11'$. Starke, einbasische Säure, in Alkalien löslich, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Silbersalz, Niederschlag.

Bariumsalz, $(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2Ba$. Weisse Krusten.

Beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Säure in die Bestandtheile.

Resacetophenon-Glucuronsäure, $C_{14}H_{16}O_9 \cdot H_2O$, $C_6H_{10}O_7 \cdot C_6H_3(OH)_2COCH_3$. Wird nach Eingabe von Resacetophenon nach NENCKI (1138) ausgeschieden. Feine, weisse Nadeln.

Kupfersalz, $C_{14}H_{14}O_9 \cdot Cu + 4H_2O$. Blassblaue Nadeln.

Paroxypropiophenon-Glucuronsäure. Wird nach Eingabe von Paroxypropiophenon nach NENCKI (1138) im Harn ausgeschieden. Bleiessig fällt sie. Eine entsprechende Verbindung entsteht auch nach Eingabe von Gallacetophenon.

Oxygluconsäure, $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$.

In Berührung mit einer Bacterienart wird d-Glucose nach BOUTROUX (1139) oxydirt, und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Glucuronsäure, welche sich aber von letzterer dadurch unterscheidet, dass sie linksdrehend ist, dass sie mit Wasser krystallisirt, und dass ihre Salze mit Calcium, Strontium, Cadmium, Blei krystallisiren. Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich. $(\alpha)_D = -14{\cdot}5°$, berechnet auf $C_6H_{10}O_7$ in fast 2 proc. Lösung.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Ca + 3H_2O$, mikroskopische, klinorhombische Prismen.

Strontiumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Sr + 3H_2O$. Täfelchen, welche bald verwachsen.

Cadmiumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Cd + 2H_2O$. Klinorhombische Prismen.

Bleisalz, $(C_6H_9O_7)_2Pb + 2H_2O$. Krystalle, aus dem Bariumsalz mit Bleiacetat zu erhalten.

Saure Wismuthnitratlösungen geben mit den Oxygluconaten Niederschläge, welche ausgewaschen sich beim Erhitzen entzünden, und vielleicht eine andere Säure enthalten.

Anhang zu Hexonsäure.

Maltol, $C_6H_6O_3$.

Unter diesem Namen beschreibt BRAND (1141) Krystalle, welche sich beim Erhitzen von feuchtem Gerstenmalz, speciell bei der Röstung des sog. Malzkaffees, bilden. KILIANI und BAZLEN (1142) haben sie weiter untersucht. Man erhält ein Destillat, welches Eisenchlorid intensiv wie Salicylsäure röthet, und gewinnt durch Ausschütteln desselben mit Aether oder besser Chloroform einen Verdunstungsrückstand, welcher krystallisirt. Durch Sublimation wird das Maltol gereinigt. Lange Nadeln, Schmp. 159°. Krystallform s. (1142a). Schwer in kältem, leicht in heissem Wasser löslich. Chloroform löst es sehr leicht, schwerer Alkohol und Aether, nicht Petroleumäther.

Maltol hat Phenolcharakter, ist eine schwache Säure, reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, färbt sich mit Eisenchlorid roth, aber nicht mit MILLON's Reagens, während Salicylsäure durch letzteres in Lösung in der Hitze geröthet wird. Es ist verschieden von Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon. Es wird aus Glucose oder Maltose durch Wasserabspaltung entstehen. Vielleicht ist es Methyl-Pyromeconsäure (1142). Die Salze erhält man durch Lösen in verdünntem Alkali und Zusatz der betreffenden Metalllösungen.

Calciumsalz, $(C_6H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$. Feine Nadeln.

Kupfersalz, $(C_6H_5O_3)_2Cu$. Nädelchen.

Zinksalz, $(C_6H_5O_3)_2Zn$ + Wasser. Nadeln.

Monobenzoat, $C_6H_5O_3 \cdot C_7H_5O_2$. Entsteht mit Benzoylchlorid und Natron. Krystalle Schmp. 115 bis 116°.

Maltol giebt mit Kaliumpermanganat und mit Silberoxyd Essigsäure.

Heptonsäuren, $C_7H_{14}O_8$.

Einbasische, 7werthige Säuren mit 7 At. Kohlenstoff.

Glucoheptonsäuren, $C_7H_{14}O_8$.

α-Glucoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Dextrosecarbonsäure (Handwörterb. VI, pag. 48).

E. FISCHER (1143) hat sie in grösserer Menge aus dem Blausäure-Additionsprodukt der d-Glucose (Dextrose) erhalten. 5 Kgrm. Glucose, 25 Liter 3proc. Blausäure, 10 Cbcm. Ammoniak werden nach 6tägigem Stehen bei 28° mit über-

schüssigem Baryt gekocht, bis das Ammoniak verjagt ist. Nach Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure und nach dem Eindampfen krystallisirt das α-Glucoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. In der Mutterlauge bleibt die β-Glucoheptonsäure. Die α-Säure entsteht auch theilweise beim Erhitzen der β-Säure mit Pyridin. Schmp. 145 bis 148° (1144). Dreht links; $(\alpha)_D = -55{\cdot}3°$.

Natriumamalgam bildet in saurer Lösung aus dem α-Heptonsäurelacton die α-Glucoheptose.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Gummiartig (1144).

Phenylhydrazid, $C_7H_{12}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Schmp. 172°.

β-Glucoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Aus der obigen Mutterlauge wird nach E. FISCHER (1143) durch Kochen mit Brucin und Wasser das Brucinsalz hergestellt, dies aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Baryt zersetzt. Das Brucin wird durch Abfiltriren und mit Alkohol entfernt, und das Glucoheptonat mit Schwefelsäure von Baryt befreit. Aus dem Syrup krystallisirt das

β-Glucoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Nadeln. Reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Es dreht links, $(\alpha)_D = -67{\cdot}7°$. Zuerst ist Mehrdrehung vorhanden. Schmp. 151 bis 152°. Erhitzt man 4 Thle. Lacton, 4 Thle. Pyridin, 20 Thle. Wasser auf 140°, so wird die β-Säure z. Thl. in α-Säure verwandelt.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht β-Glucoheptose.

Cadmiumsalz krystallisirt.

Barium-, Calciumsalz bisher amorph.

Bleiessig giebt besonders in der Wärme einen Niederschlag des Bleisalzes.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C\,H_5$. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin und Zusatz von absolutem Alkohol zu erhalten. Blättchen. Leichter als α-Glucoheptonsäure-Phenylhydrazid in Wasser löslich. Schmp. 150 bis 152°.

Mannoheptonsäuren.

Sie existiren als d-, l- und i-Verbindung.

d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Mannosecarbonsäure. Sie ist von FISCHER, HIRSCHBERGER (1153) und PASSMORE (1154) aus reiner Mannose, sowie aus rohem Mannosesyrup aus Steinnussspähnen durch Anlagerung von Blausäure erhalten.

50 Grm. Mannose,
250 Grm. Wasser,
18 Cbcm. Blausäure,
1 Tropfen Ammoniak

scheiden innerhalb dreier Tage viel Amid der Säure ab. Man stellt durch Kochen mit Baryt das Bariumsalz her und aus diesem die Säure und das Lacton.

d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$. Krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung in kleinen Prismen. Schmp. 175°. Dreht schwach links. Wandelt sich beim Erhitzen und theilweise schon beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Kochen der Lösung in Lacton um.

d-Mannoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Man krystallisirt die abgedampfte Säure aus Alkohol um. Nadeln. Schmp. 148 bis 150°. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = -74{\cdot}2°$.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Mikrokrystallinisch. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol unlöslich.

Strontiumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Sr$ [FISCHER und HARTMANN (1155)]. Undeutlich krystallinisch.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Nadeln, in 30 Thln. heissen Wassers löslich.

Cadmiumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Cd$. Nadeln, in 100 Thln. heissen Wassers löslich.

Strychninsalz (1155). Aus den Bestandtheilen zu bereiten; krystallisirt, zerlegt sich schon durch Kochen mit Alkohol..

Brucinsalz, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_7H_{14}O_8$, etwas Wasser. Würfelähnliche Krystalle. Schmelzpunkt 161°. In Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1156). Aus dem Bariumsalz nach dem Kochen mit Natriumcarbonat, Filtriren, Neutralisiren mit Essigsäure durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat gewonnen. Kleine Prismen. Schmp. 220 bis 223°. In heissem Wasser löslich.

d-Mannoheptonsäure liefert mit Jodwasserstoff (1153) und rothem Phosphor normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$.

Mit Salpetersäure entsteht nach FISCHER und HARTMANN (1155) γ-Pentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

l-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Ihr Nitril entsteht nach E. FISCHER und SMITH (1157), aus l-Mannose durch Blausäure-Anlagerung, und die Säure wird erst als Bariumsalz, dann als Lacton gewonnen.

l-Mannoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Krystalle. In absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Reaction neutral. Schmp. 153 bis 155°. Dreht rechts. $(\alpha)_D = +75{\cdot}1°$.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Krystalle. In heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Scheidet sich beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat bald krystallisirt ab. Schmp. 220°.

i-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Krystallisirt aus gemengten Lösungen der d- und l-Verbindungen und entsteht aus -Mannose mit Blausäure.

Das Lacton, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirt in Nadeln, ist etwas schwerer löslich als die Componenten. Schmp. 85°. Schmeckt süss.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$. Scheidet sich aus Lacton und Calciumcarbonat beim Kochen als krystallinisches Pulver ab.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Bildet sich leicht beim Erhitzen. Glänzende Nädelchen. Schmp. 225°.

Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Galactosecarbonsäure. Hexahydroxyheptylsäure.

Entsteht nach MAQUENNE (1148) und KILIANI (1149) aus Galactose mit verdünnter Blausäure und einem Tropfen Ammoniak. Die Galactose löst sich auf, und das Amid der Säure scheidet sich ab. Man kocht mit Kalk oder Baryt und erhält aus den betreffenden Salzen die Säure.

Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$. Nädelchen, sehr leicht löslich. Schmp. 145°, verlieren beim Schmelzen Wasser.

Galaheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$, entsteht nach E. FISCHER und BEHRINGER (1150) aus der Säure beim Abdampfen im Wasserbade. Krystalle. Schmp. 149 bis 150°.

Mit Salpetersäure entstehen nach KILIANI (1151) Gala-Pentoxypimelinsäure und das Monoaldehyd derselben (Aldehydgalactonsäure, s. unten).

Galaheptonsäure giebt nach KILIANI mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor normale Heptylsäure und das Lacton der normalen γ-Hydroxyheptylsäure.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton nach FISCHER und BEHRINGER (1150) Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Kaliumsalz, $KC_7H_{13}O_8 + H_2O$. (1149) Prismen, sehr löslich.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. (1148) Mikroskopische Nadeln. Langsam in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ = ca. + 5·5°.

Calciumsalz, bisher amorph.

Amid, $C_7H_{13}O_7 \cdot NH_2$. Nadeln, wenig in Wasser löslich. Krystallisirt aus heisser Essigsäure. Schmp. 194°.

Von E. FISCHER sind über eine zweite Galaheptonsäure und daraus herzustellende Produkte Mittheilungen zu erwarten (s. 1151).

d-Fructoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Lävuloheptonsäure.

Lävulosecarbonsäure (Handwörterb. VI, pag. 63/64).

Die Fructoheptonsäure hat keine normale Kohlenstoffkette und unterscheidet sich hierdurch von den übrigen Heptonsäuren. Nach KILIANI und DÜLL (1145) stellt man diese Säure auf die früher angegebene Weise her, indem man schnell arbeitet und gute Kühlung anwendet. 10 bis 20 Grm. Lävulosesyrup mit 20 bis 30 g Wasser werden mit der äquivalenten Menge 50 proc. Blausäure und 1 Tropfen Ammoniak gemengt und in kaltes Wasser gestellt. Das bald abgeschiedene Cyanhydrin oder Nitril wird nach 1 Stunde abgesogen und getrocknet. Dann zersetzt man mit Salzsäure und dampft im Wasserbade ab, treibt dann mit Baryt das Ammoniak ab und erhält nach Fällung des Baryts mit Schwefelsäure einen Syrup und krystallisirtes Lacton, $C_7H_{12}O_7$.

Nach E. FISCHER (1146) liefert das Lacton mit Natriumamalgam einen Zucker, (wohl Fructoheptose, $C_7H_{14}O_7$). Beim Oxydiren mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·1 spec. Gew. liefert Fructoheptonsäure-Lacton die 3 basische Tetroxy-n-butantricarbonsäure, $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH \cdot (COOH)_2$.

Ammoniumsalz der Fructoheptonsäure, $C_7H_{13}O_8 \cdot NH_4$, entsteht nach DÜLL (1147) aus dem Lacton mit Ammoniak. Prismen.

Phenylhydrazid (KILIANI und DÜLL). Schmp. 162°.

Anhang zu Heptonsäure.

Rhamnoheptonsäure, $C_8H_{16}O_8$.

Einbasische, 7 werthige Säure mit 8 At. Kohlenstoff (s. die Anmkg. auf pag. 707).

Diese Säure entsteht nach FISCHER und PILOTY (1158) aus Rhamnohexose durch Addition von Blausäure.

30 Grm. Rhamnohexose, 120 Grm. Wasser, 6 Grm. wasserfreie Blausäure scheiden nach 2 Tagen Krystalle des Amids der obigen Säure ab.

Man kocht mit Baryt und erhält das Bariumsalz der Säure und hieraus mit Schwefelsäure die Säure. Man dampft ab, und es krystallisirt das Lacton.

Rhamnoheptonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_7$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht, weniger in Methyl- und Aethylalkohol, nicht in Aether löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ = + 55·6°, die Drehung bleibt constant.

Mit Natriumamalgam wird sie zu Rhamnoheptose.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid der Säure.

Rhamnoheptonsäure-Hydrazid, $C_8H_{15}O_7 \cdot H_2N_2C_6H_5$. 10 proc. Lösungen des Lactons geben mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in ¾ Stunden das Hydrazid, welches zum grossen Theil beim Erkalten krystallisirt. Schmp. 215°. Feine, weisse, kugelförmig gruppirte Nadeln, in kaltem Wasser und Alkohol recht schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Gala-Pentoxypimelinsäure-Monoaldehyd, $C_7H_{10}O_7$.

Aldehyd-Galactonsäure.

Diese Säure, welche an Stelle des CH_2OH der Galaheptonsäure die Aldehydgruppe enthält und folglich der Glucuronsäure analog ist, entsteht nach KILIANI (1151) beim Oxydiren der Galaheptonsäure mit Salpetersäure neben Gala-Pentoxypimelinsäure, und es scheidet sich ihr Lacton in grossen Krystallen ab.

Lacton, $C_7H_{10}O_7$, dicke Tafeln, Schmp. 205 bis 206°. Reagirt neutral, reducirt stark FEHLING'sche Lösung. Mit Bromwasser liefert sie die Pentoxypimelinsäure.

Hydrazon, $C_7H_{10}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Mikroskopische Säulchen. Schmp. 166°. Schwer löslich.

Octonsäuren, $C_8H_{16}O_9$.

Einbasische, 8werthige Säuren mit 8 At. Kohlenstoff.

Glucooctonsäuren, $C_8H_{16}O_6$ [E. FISCHER (1159)].

Die Nitrile zweier isomeren Säuren entstehen bei der Einwirkung von Blausäure auf α-Glucoheptose. Man kocht mit Baryt das entstehende Ammoniak fort und erhält nach dem Eindampfen Krystalle von α-glucooctonsaurem Barium, während das β-Salz in der Mutterlauge bleibt.

α-Glucooctonsäure. Das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt. Der Syrup erstarrt beim Abdampfen krystallinisch zu Lacton. Man krystallisirt aus Methylalkohol um.

Glucooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, Reaction neutral. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +45{\cdot}9°$.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton die Glucooctose.

Erhitzen mit Pyridin bringt theilweise Umlagerung in β-Glucooctonsäure hervor.

Bariumsalz, $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$ (s. o.). Feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz. Feine, biegsame Nadeln, sehr löslich.

Cadmiumsalz. Nadeln, sehr löslich.

Phenylhydrazid. Feine, farblose Nadeln, Schmp. gegen 215°.

β-Glucooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$. Entsteht aus Glucoheptose und Blausäure neben der α-Säure, besonders wenn die Temperatur gegen 40° war.

Die Mutterlauge von α-glucooctonsaurem Barium liefert nach Zerlegung mit Schwefelsäure einen Syrup, aus welchem das Lacton der β-Säure krystallisirt. Sie entsteht aus α-Glucooctonsäure beim Erhitzen mit Pyridin durch theilweise Umlagerung.

β-Glucooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. Prismen und Nadeln, in Wasse[r] sehr leicht, in heissem Methyl- oder Aethylalkohol schwer löslich. Schmel[z]punkt 186 bis 188°. Dreht constant rechts, $(\alpha)_D = +23{\cdot}6°$. Natriumamalga[m] wandelt es in einen Zucker (wohl β-Octose) um.

Bariumsalz ist als Gummi erhalten.

Phenylhydrazid ist in kaltem Wasser leicht löslich. Alkohol fällt es aus dem erhitzten Gemenge von Lacton und Phenylhydrazin. Nadeln. Schmp. 170 bis 172°.

d-Mannooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$. Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1160) aus d-Mannoheptose mit Blausäure und Ammoniak, wobei das Amid theilweise ausfällt. Man kocht mit Baryt u. s. w., reinigt den erhaltenen Syrup durch Ueberführung in das Hydrazid und erhält dann nach dem Wiederabscheiden u. s. w. das krystallisirende Lacton.

Mannooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. Krystalle. Schmp. 167 bis 170°. In Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -43.6°$.

Anhang zu Octonsäure.

Einbasische, 8werthige Säuren mit 9 At. Kohlenstoff (s. die Anmkg. auf pag. 707).

Rhamnooctonsäure, $C_9H_{18}O_9$. Eine aus Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$, mittelst Blausäureaddition von FISCHER und PILOTY (1158) hergestellte Säure.

6 Grm. Rhamnoheptose, 24 Grm. Wasser, 0·73 Grm. wasserfreie Blausäure geben bei 40° nach 3 Tagen Krystalle des Amides der Säure. Durch Zersetzung mit Baryt und Abscheiden der Säure mittelst Schwefelsäure wurde Rhamnooctonsäure erhalten, und sie krystallisirte als Lacton. Zur völligen Reinigung wurde es an Phenylhydrazin gebunden und aus letzterem abgeschieden.

Rhamnooctonsäure-Lacton, $C_9H_{16}O_8$. Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 171 bis 172°. Dreht links, $(\alpha)_D = -50·8$ (1161). In Wasser und Alkohol leicht, in Aceton ziemlich schwer löslich.

Rhamnooctonsäure-Phenylhydrazid, $C_9H_{17}O_8 \cdot H_2N_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade. Feine, weisse Nadeln, selbst in heissem Wasser schwer löslich. Schmp. gegen 220°. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung wird die Säure reducirt.

Nononsäuren, $C_9H_{18}O_{10}$.

Einbasische, 9werthige Säuren mit 9 At. Kohlenstoff.

Glucononnamed, $C_9H_{18}O_{10}$.

Sie entsteht nach E. FISCHER (1162) aus α-Glucoctose durch Blausäure-Anlagerung und Zersetzung des Nitrils mit Baryt. Wahrscheinlich entstehen 2 isomere Säuren hierbei; die leichter als die andere sich als Bariumsalz abscheidende Säure ist gewonnen worden. 60 Grm. Octose geben 43 Grm. rohes Bariumsalz.

α-Gluconononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Bariumsalz liefert einen aus Säure und dem Lacton (wohl $C_9H_{16}O_9$) bestehenden Syrup. Der Syrup dreht rechts.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht aus dem Syrup Glucononose.

Bariumsalz, $(C_9H_{17}O_{10})_2Ba$. Feine Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich.

Calcium- und Cadmiumsalz. Leicht löslich. Gummi.

Phenylhydrazid, $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Scheidet sich beim Erkalten der 1 Stunde lang erhitzt gewesenen Bestandtheile sofort ab. Krystallinisch. Schmp. 234°.

β-Gluconononsäure.

Sie ist wahrscheinlich in der Mutterlauge vom α-gluconononsauren Barium enthalten. Man gewinnt aus dieser Mutterlauge das Phenylhydrazid, welches leichter als dasjenige der α-Säure löslich ist und ca. 40 % niedriger als jenes schmilzt.

Mannononon säure, $C_9H_{18}O_{10}$.

Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1160) aus Mannoctose mit Blausäure und wird durch Abscheidung als Hydrazid gereinigt.

Mannononon säure-Lacton, $C_9H_{16}O_9$. Sehr feine Nadeln, in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Schmp. 175 bis 177°. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = -41°$.

Hydrazid, $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Nadeln, in heissem Wasser sehr schwer, in 50proc. Essigsäure leichter löslich. Schmp. gegen 254°.

Säuren, welche sich von den Biosen ableiten.

Maltobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Eine Glucosido-Gluconsäure.

Eine von E. FISCHER und J. MEYER (1164) aus Maltose durch Oxydation mit Brom erhaltene Säure. Aus der betreffenden Flüssigkeit wird sie durch Fällung mittelst basisch essigsauren Bleioxyds gewonnen, der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt u. s. w. Farbloser, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslicher Syrup. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung nicht direkt, aber nach dem Kochen mit Säuren.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Harte, weisse Masse, sehr leicht in Wasser löslich.

Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bringt Hydrolyse zu Gluconsäure und Glucose hervor.

$$\underset{\text{Maltobionsäure}}{C_{12}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Gluconsäure}}{C_6H_{12}O_7} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Eine Galactosido-Gluconsäure.

Eine aus Milchzucker durch Oxydation mit Brom nach FISCHER und MEYER (1163) entstehende Säure. 1 Thl. Milchzucker, 7 Thle. Wasser, 1 Thl. Brom werden gemischt, nach 2 Tagen wird der Rest des Broms durch einen Luftstrom sowie Schwefelwasserstoff entfernt, der Bromwasserstoff durch Bleicarbonat und Silberoxyd gefällt und das zum Syrup concentrirte Filtrat mit Eisessig behandelt. Es bleibt eine zähe Masse, welche in Wasser gelöst wird. Man fällt die Lactobionsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und fällt aus dem eingedampften Syrup die Säure mittelst Alkohols und Aethers.

Syrup, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Erhitzen mit verdünnter Säure bewirkt Hydrolyse zu Gluconsäure und Galactose und folglich Auftreten von Reductionskraft.

$$\underset{\text{Lactobionsäure}}{C_{12}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Gluconsäure}}{C_6H_{12}O_7} + \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die Säure zerlegt Carbonate.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$. Beide sind sehr löslich in Wasser, gummiartig, in absolutem Alkohol unlöslich. Ebenso das Cadmiumsalz und das neutrale Bleisalz.

Das basische Bleisalz ist in Wasser unlöslich.

Die Constitution der Lactobionsäure und Maltobionsäure wird ähnlich derjenigen aus Gluconsäure und Glucose, Galactose, Arabinose hergestellten Glycosido-Gluconsäuren sein, und die letztgenannten von FISCHER

und BEENSCH (1166) hergestellten Säuren, welche bei den betreffenden Glycosen zu finden sind, möchten zu diesen Bionsäuren gehören.

Maltosecarbonsäure, $C_{13}H_{24}O_{13}$.

Sie entsteht nach REINBRECHT und E. FISCHER (1165) aus Maltose mit Blausäure und Zersetzung des Produkts mit Baryt. Amorph, ähnlich der Lactosecarbonsäure.

Verdünnte Schwefelsäure hydrolysirt zu Glucose und α-Glucoheptonsäure.

Calciumsalz, $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$ (bei 105° getrocknet). Amorph.

Lactosecarbonsäure, $C_{13}H_{24}O_{13}$.

Sie entsteht nach REINBRECHT und E. FISCHER (1165) aus Milchzucker durch Addition von Blausäure und nachherige Zersetzung des Produkts mit Baryt. Amorph, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Reducirt nicht.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt beim Kochen Hydrolyse zu Galactose und Glucoheptonsäure.

Calciumsalz, $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$ (bei 108° getrocknet). Amorph, leicht löslich.

Barium- und Strontiumsalz sind ähnlich.

Zweibasische Säuren der Zuckergruppe.

Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7$.

Zweibasische, 5werthige Säuren mit 5 At. Kohlenstoff.

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH (Configuration pag. 642).

Arabino-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

(Optisch aktiv. Aus Arabinose, Sorbose und Rhamnose).

Nach KILIANI (1167) erwärmt man 1 Thl. Arabinose mit 2½ Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. 6 Stunden auf 35°, dampft im Wasserbade zum Syrup, löst in Wasser, kocht mit Calciumcarbonat und filtrirt. Es scheidet sich beim Erkalten das betreffende Calciumsalz aus, und ebenso nach dem Eindampfen der Mutterlauge.

Ebenso verfährt man nach KILIANI und SCHEIBLER (1168) mit Sorbose, und nach WILL und PETERS (1169) mit Rhamnose.

Mit Oxalsäure erhält man die freie Säure, Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, weisse Wärzchen, welche bei 127° schmelzen und keine Lactonsäure sind. Indifferent gegen FEHLING'sche Lösung. Dreht links, $(\alpha)_D = -22{\cdot}7°$ (1170). Die Drehung bleibt constant.

Kaliumsalz, $C_5H_6O_7K_2$, aus dem Calciumsalz mit kohlensaurem Kalium erhalten. Farblose, monokline Tafeln oder Prismen [HAUSHOFER (1168)], bildet mit Essigsäure kein saures Salz. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ = gegen $+ 9{\cdot}5°$.

Ammoniumsalz, bildet Nadeln.

Calciumsalz, $C_5H_6O_7\cdot Ca + 3H_2O$, s. o. Aus dem Kaliumsalz mit Chlorcalcium erhalten.

Bariumsalz, $C_5H_6O_7Ba$, (bei 100°) Niederschlag (1169).

Bleisalz, $C_5H_6O_7Pb + H_2O$. Aus dem Kaliumsalz mit Bleinitrat erhalten (1169).

Silbersalz, $C_5H_6O_7\cdot Ag_2$. Mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalz erhalten, voluminös, wird bald krystallinisch.

Xylo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

(Optisch inaktiv. Aus Xylose).

2 Thle. Xylose und 2½ Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. werden nach E. FISCHER (1170) 8 Stunden auf 40° erwärmt, dann abgedampft, gelöst, mit

Calciumcarbonat gekocht. Man erhält aus dem Filtrat das Calciumsalz und aus diesem mit Oxalsäure die freie Säure, welche in farblosen, langgestreckten Tafeln krystallisirt. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, weniger in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Aether. Schmp. 152° (1171). Sie bildet beim Eindampfen keine Lactonsäure. Sie ist optisch inaktiv.

Kaliumsalz, $C_5H_6O_7K_2 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige Tafeln.

Calciumsalz, $C_5H_6O_7 \cdot Ca$, ist in reinem Zustande sehr schwer selbst in kochendem Wasser löslich.

Bleisalz, Bariumsalz, Silbersalz werden aus Lösungen der Säure oder des Kaliumsalzes durch die resp. Metalllösungen gefällt.

Phenylhydrazid fällt mit Phenylhydrazin beim Erhitzen. Farblose Blättchen. Sintert bei 175°, schmilzt gegen 210°.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor geht die Trihydroxyglutarsäure in Glutarsäure, $C_5H_8O_4$ über.

Ribo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

(Optisch inaktiv. Aus Ribonsäure).

10 Grm. Ribonsäurelacton werden nach E. FISCHER und PILOTY (1172) mit 25 Grm. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird gelöst, mit Calciumcarbonat gekocht, und aus dem Filtrat scheidet sich das schwer lösliche Calciumsalz ab. Hieraus erhält man mit Oxalsäure die freie Säure, welche als Lactonsäure krystallisirt.

Trihydroxyglutarlactonsäure, $C_5H_6O_6$. Farblose, harte Nädelchen. Schmp. 170 bis 171°. Optisch inaktiv. Geht mit Jodwasserstoff und Phosphor in Glutarsäure über.

Kaliumsalz, dicker Syrup.

Tetroxyadipinsäuren, $C_6H_{10}O_8$.
Zuckersäuren oder Glucozuckersäuren.

Zweibasische, 6 werthige Säuren mit 6 At. Kohlenstoff.

Tetroxy-Adipinsäuren oder Tetrahydroxy-Adipinsäuren,

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH (Configuration s. pag. 639, 640).

Gluco-Zuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$.

Aus den Glucosen durch Oxydation erhaltene Säuren.

Eigentliche Zuckersäuren.

Mono-Anhydrid, Zuckerlactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Di-Anhydrid, Dilacton, $C_6H_6O_6$.

Existirt als d-, l-, i-Zuckersäure.

d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Zuckerlactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Gewöhliche Zuckersäure (Handwörterb. VI, pag. 185).

Zur Darstellung nach SOHST und TOLLENS (1173) ist anzuführen, dass man nach dem Abdampfen von 100 Grm. Stärke, 100 Grm. Wasser, 500 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. und dem Auflösen des Rückstandes in Wasser Kaliumcarbonat so lange zusetzen muss, bis die Flüssigkeit auch nach dem Kochen alkalisch bleibt, weil sonst noch Lactonsäure vorhanden sein kann.

Zuckersäure entsteht nach GANS und TOLLENS (1174) bei Oxydation aller d-Glucose enthaltenden oder hydrolytisch liefernden Stoffe, und die Abscheidung

von zuckersaurem Kalium oder Silber ist eine Reaction auf d-Glucose-Gruppen. Nach E. FISCHER (1175) liefert auch Gulonsäure Zuckersäure, und mit Glucuronsäure und Gulose wird dasselbe der Fall sein, somit ist der obige Schluss in dieser Hinsicht zu erweitern.

Die Umwandlung der Zuckersäure in Furfurandicarbonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure ist von SCHRÖTTER (1176) bestätigt worden.

Zuckerlactonsäure liefert nach E. FISCHER und PILOTY (1177) mit Natriumamalgam in saurer Lösung Glucuronsäure und d-Gulonsäure.

Bei der Umwandlung der Zuckersäure in Glucuronsäure, Gulonsäure und Gulose gehen folgende Aenderungen der Configuration vor sich: [s. pag. (637)].

```
          H   H   OH  H
COOH      C   C   C   C    HOOH
          OH  OH  H   OH
           d-Zuckersäure.

          H   H   OH  H
COOH      C   C   C   C    COH
          OH  OH  H   OH
          d-Glucuronsäure.

          H   H   OH  H
COOH      C   C   C   C    CH2OH
          OH  OH  H   OH
           d-Gulonsäure.

          H   H   OH  H
 COH      C   C   C   C    CH2OH
          OH  OH  H   OH
             d-Gulose
              oder:
          OH  H   OH  OH
CH2OH     C   C   C   C    COH
          H   OH  H   H
             d-Gulose.
```

Mit übermangansaurem Kali und Kali bei 0° liefert Zuckersäure nach E. FISCHER und CROSSLEY (1178) Rechtsweinsäure.

Beim langen Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler liefert Zuckersäure nach SCHRÖTTER (1190) Dehydroschleimsäure.

Saures, zuckersaures Kalium, $C_6H_9O_8 \cdot K$. Dreht schwach rechts, nach dem Kochen mit Salzsäure stärker (5 proc. Lösung im 2 Decim.-Rohr dreht + 3°).

Zuckersäure-Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$, von MAQUENNE (1179) aus Zuckersäure, salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium erhalten, ist weissgelblich, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in warmer, alkoholischer Kalilauge und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Mit Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es die rothe Phenylhydrazidreaction. Schmp. 210°. Es ist sehr ähnlich dem Hydrazid der m-Zuckersäure oder l-Mannozuckersäure.

Zuckersaures Kalium giebt nach MAQUENNE (1179) mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure das früher beschriebene Zuckersäure-Dilacton-Diacetat, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$, rhombische, schwer lösliche Täfelchen [s. KILIANI (1180)] von 188° Schmp.

l-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Entsteht aus l-Gluconsäure mit dem 3fachen Gewicht Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. Man stellt aus der abgedampften Masse mit kohlensaurem Kalium und Essigsäure das saure Kaliumsalz her (s. d-Zuckersäure).

Saures Kaliumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot K$, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln oder Prismen, sehr ähnlich dem d-zuckersauren Kalium. Dreht schwach links, kocht man die Lösung mit etwas Salzsäure, so dreht die frei gewordene l-Zuckerlactonsäure stark links (5proc. Lösung des Salzes im 2 Decim.-Rohr dreht 3°).

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Aus dem mit Ammoniak neutralisirten Kaliumsalz fällt es mit Silbernitrat. Flockiger Niederschlag.

l-Zuckersäure-Di-Phenylhydrazid, s. die d-Verbindung. Blättchen. Schmp. 213 bis 214°.

i-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Sie bildet sich beim Oxydiren von i-Gluconsäure mit Salpetersäure.

Das saure Kaliumsalz entsteht beim Mischen von d- und l-zuckersaurem Kalium. Dreht nicht.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot K$. Sehr feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Dreht nicht.

Di-Phenylhydrazid. Nahezu farblose Blätter. Schmp. 209 bis 210°.

Manno-Zuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$
Lactonsäure $C_6H_8O_7$
Dilacton $C_6H_6O_6$

Die Manno-Zuckersäuren entstehen aus den Mannosen und den Mannonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure. Da die l-Arabinosecarbonsäure die l-Mannonsäure FISCHER's ist, so ist das aus der l-Arabinosecarbonsäure erhaltene Meta-Zuckersäure-Lacton KILIANI's identisch mit dem Dilacton der l-Manno-Zuckersäure.

d-Manno-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

1 Thl. d-Mannonsäurelacton und 1½ Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. werden nach E. FISCHER (1181) 24 Stunden bei 50° digerirt, dann abgedampft, gelöst und mit Calciumcarbonat gekocht, aus dem Filtrat krystallisirt das Calciumsalz. Mit Oxalsäure erhält man die Säure, welche beim Abdampfen als Dilacton krystallisirt.

Man kann auch zur Darstellung von den rohen Steinnüssen ausgehen (FISCHER und PILOTY). Sie entsteht ebenfalls beim Oxydiren von Mannit mit Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. [EASTERFIELD (1182)].

d-Manno-Zuckersäure-Dilacton, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. Farblose, lange Nadeln, mit 2 Mol. H_2O, welche im Vacuum über Schwefelsäure entweichen (1182); in heissem Wasser leicht, in 20 Thln. kalten Wassers nicht ganz löslich (das l-Derivat oder Meta-Saccharin löst sich in ca. 8 Thln. Wasser). Die Lösung ist neutral, wird aber bald sauer. Schmp. 180 bis 190°. Dreht sehr stark rechts. $(\alpha)_D = + 201 \cdot 8°$. Beim Erwärmen mit Alkalien wird es gelb und reducirt FEHLING'sche Lösung.

Mit Natriumamalgam erst in saurer, dann in alkalischer Lösung entsteht d-Mannonsäure (1183).

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca$. Krystallinisches Pulver. Schwerlöslich.

Bariumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ba$. Mikroskopische, langgestreckte Täfelchen.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Sr$. Aehnlich den obigen.

Cadmiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cd$. Sehr schwer löslich, auch mittelst Cadmiumacetats aus Lösungen zu fällen.

Das saure Kaliumsalz ist nicht schwer löslich.

Mono-Phenylhydrazid, $C_6H_7O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Entsteht in der Kälte beim Mischen von je 1 Thl. Lacton, Phenylhydrazin und 50proc. Essigsäure und 5 Thln. Wasser. Farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Schmp. 190 bis 191°.

Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6 \cdot (N_2H_2C_6H_5)_2$. Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht es beim Erhitzen. Glänzende, schwach gelb gefärbte Plättchen, fast unlöslich in heissem Wasser. Schmp. gegen 212°.

Mannozuckersäure-Diamid, $C_6H_8O_6 \cdot (NH_2)_2$. Entsteht mit Ammoniak in der Kälte. Das Lacton löst sich, und bald scheiden sich rhomboëderähnliche Krystalle ab. Schmp. gegen 189°.

l-Manno-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$ (s. Handwörterb. VI, pag. 194).

Dilacton $C_6H_6O_6$.

Das Dilacton ist KILIANI's Meta-Zuckersäure-Lacton aus Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure. Schmp. (wasserfrei) gegen 180°. Analog dem d-Dilacton. Dreht links, $(\alpha)_D$ = ca. — 201° (1181).

Mit Essigsäure-Anhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure giebt es nach KILIANI (1180) das

l-Manno-Zuckersäure-Dilacton-Diacetat, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$. Bei 155° schmelzende, prismatische Krystalle.

i-Manno-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Entsteht nach FISCHER und SMITH (1181) beim Mischen von d- und l-di-Lacton und durch Oxydation von i-Mannonsäure-Lacton mit Salpetersäure.

Dilacton, $C_6H_6O_6$. Schöne, lange Prismen. In warmem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmp. gegen 190°. Optisch inaktiv.

Salze und Derivate sind sehr ähnlich denen der Isomeren, sie werden ebenso hergestellt.

Mono-Phenylhydrazid, Schmp. 190 bis 195°.

Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$. Schmp. 220 bis 225°.

Diamid. Schmp. 183 bis 185°.

Galactozuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$.

Säuren, welche sich von den Galactosen ableiten und mit der Schleimsäure zusammenhängen.

Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$ (s. Handwörterb. VI, pag. 188).

Die Schleimsäure ist bekanntlich optisch inaktiv, und zwar nach VAN T'HOFF und nach E. FISCHER (1184), weil ihr Bau völlig symmetrisch ist (s. Uebersicht der Configurationen pag. 639).

Schleimsäure wird durch Krystallisation mit Chinin, Cinchonin und Strychnin nicht in 2 optisch aktive Componenten zerlegt [RUHEMANN und DUFTON (1185)]. Die Schleimsäure selbst ist der Reduction mit Natriumamalgam nicht zugänglich, wohl aber ihre Lactonsäure (s. d.), welche durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten wird; ebenfalls, obgleich weniger vortheilhaft, der Diäthylester der Schleimsäure (1186). 150 Grm. durch Auflösen in verdünntem Natron und Fällen mit Säure gereinigte Schleimsäure werden nach E. FISCHER und HERTZ (1184) in viel Wasser kochend gelöst und eingedampft. Von etwas wieder ausgeschiedener Schleimsäure wird abfiltrirt, und dann die Flüssigkeit mit Natriumamalgam erst in saurer, dann in schwach alkalischer Lösung reducirt. Zuerst scheint eine Aldehydsäure zu entstehen, nachher

wird diese in inaktive Galactonsäure übergeführt, welche sich in d- und l-Galactonsäure spalten lässt (s. d.).

Ueber die Ausbeuten an Schleimsäure aus Milchzucker, sowie verschiedenen Sorten Gummi arabicum, hat MAUMENÉ (1187) schwerverständliche Angaben gemacht, wonach aus Gummi arabicum bis 66·7 % Schleimsäure erhalten werden sollen.

Abgedampfter, dann bei 160° getrockneter Wein giebt nach MAUMENÉ (1187) erhebliche Mengen Schleimsäure.

Bei trockner Destillation der Schleimsäure konnten OLIVERI und PERATONER (1188), sowie ZENONI (1189) die nach früheren Angaben neben Brenzschleimsäure entstehende Isobrenzschleimsäure nicht erhalten, dagegen fand ZENONI etwas Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure).

Schleimsäure geht durch Abdampfen mit Wasser in die sogen. Paraschleimsäure über, welche von E FISCHER (1191) als wasserärmere Schleimsäure-Lactonsäure erkannt ist; s. a. RUHEMANN und DUFTON (1185).

Durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin geht Schleimsäure nach E. FISCHER (1192) in Alloschleimsäure (s. d.) über.

Schleimsäure liefert nach FISCHER und CROSSLEY (1193) beim Oxydiren mit übermangansaurem Kali und Kali bei 0° Traubensäure.

Mit einer sehr verdünnten, fast farblosen Eisenchlorid-Lösung giebt Schleimsäure nach BERG (1194) eine lebhafte Gelbfärbung.

Dehydroschleimsäure, $C_6H_4O_5$ (Handwörterb. VI, pag. 186, 189).

Furfurandicarbonsäure. SCHRÖTTER (1190) erhielt Dehydroschleimsäure aus Zuckersäure durch dreitägiges Kochen von saurem zuckersaurem Kali mit 30proc. Säure am Rückflusskühler im Bade von Eisenfeilspähnen. Das abgeschiedene Produkt wird mit so wenig wie möglich verdünnter Natronlauge oder Sodalösung erwärmt und filtrirt; Salzsäure fällt die Säure aus.

Natriumamalgam liefert nur die bei 148 bis 149° schmelzende hydrogenisirte Säure, $C_6H_6O_5$.

Bariumsalz, $C_6H_2O_5 \cdot Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. SCHRÖTTER erhielt nur dies Salz.

Essigsäure-Anhydrid reagirt nicht.

Hydroxylamin bildet das

Hydroxylaminsalz, $C_6H_2O_5(NH_3O)_2 + 3H_2O$. Schön krystallisirt.

Producte, welche durch Wirkung von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf Schleimsäure entstehen.

Nach RUHEMANN und DUFTON (1195) sind die zunächst entstehenden Produkte phosphorhaltig.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht schön krystallisirte Phosphor-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 4H_2O$ oder $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12}$, in welcher die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nicht nachweisbar ist, und welche mit 2 und mit 4 Aeq. Base krystallinische Salze liefert. Bei 100° wird die Säure wasserfrei, und zeigt dann den Schmp. 185°.

Kaliumsalz, $C_6H_8Cl_2P_2O_{12} \cdot K_2$. Krystalle.

Bariumsalz, $C_6H_6Cl_2P_2O_{12} \cdot Ba_2 + H_2O$. Krystalle.

Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl_2P_2O_{12} \cdot (NH_4)_6 + 5H_2O$, Krystalle.

Anilinsalz, $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12} \cdot (C_6H_7N)_2$, Prismen.

Bei 100° entsteht das

Phosphor-Dichlormuconsäure-Chlorid. Krystallinisch. Ammoniak zersetzt es und bildet α- und β-Dichlormuconsäure-Amid.

Bei 120° entsteht aus Schleimsäure mit Phosphorchlorid das Dichlormuconsäure-Chlorid, ebenso aus dem Phosphordichlormuconsäure-Chlorid.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$.

Mucolactonsäure. Die bisher als Muconsäure beschriebene Säure dieser Zusammensetzung (Handwörterb. VI, pag. 191) ist nach VON BAEYER und RUPE (1196) eine einbasische Lactonsäure der Oxyhydromuconsäure, $C_6H_8O_5$, und sie wird deshalb am besten Mucolactonsäure genannt.

Brommucolactonsäure, $C_6H_5BrO_4$. Aus Dibromhydromuconsäureester mit alkoholischem Kali zu erhalten [RUHEMANN und DUFTON (1197)]. Schmp. 254°.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$. Die eigentliche zweibasische Muconsäure, $COOH \cdot CH = CH - CH = CH \cdot COOH$, entsteht nach VON BAEYER und RUPE, sowie nach RUHEMANN und BLACKMAN (1198) aus Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali bei kurzem Erwärmen im Wasserbade, Erkaltenlassen, Auswaschen des Niederschlages mit absolutem Alkohol, Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure. Auch concentrirte wässrige Kalilauge ist brauchbar.

Kleine Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen und sich in 5000 Thln. kalten Wassers, leichter in Alkohol und Essigsäure lösen.

Mit Natriumamalgam in der Kälte liefert sie labile $\Delta\beta\gamma$-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$ (s. u).

Zweibasische Säure. Kaliumsalz, $C_6H_4O_4 \cdot K_2$. Tafeln (RUHEMANN und BLAKMAN).

Bariumsalz, $C_6H_4O_4 \cdot Ba$. In Wasser leicht löslich. Alkohol fällt es.

Bleisalz, $C_6H_4O_4 \cdot Pb$. Unlöslich in Wasser.

Silbersalz, $C_6H_4O_4 \cdot Ag_2$.

Kupfer-, Nickel- und andere Salze sind ebenfalls erhalten worden.

Methylester, $C_6H_4O_4 \cdot (CH_3)_2$. Feine, lange Nadeln. Schmp. 154°.

Aethylester, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$. Schmp. 63 bis 64°. Der Aethylester addirt nach RUHEMANN und DUFTON (1195) in Chloroformlösung 2 At. Brom zu Dibromhydromuconsäureester, und im Sonnenlicht noch 2 At. Brom zu Tetrabromadipinsäureester.

Diamid. Aus dem Ester nach RUHEMANN und BLAKMAN mit Ammoniak zu erhalten.

α-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$ (Handwörterb. VI, pag. 190). Die schon früher bekannte Säure.

Dimethylester wird nach v. BAEYER und RUPE aus dem Chlorid mit Methylalkohol gebildet. Blättchen. Schmp. 156°.

β-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$. Aus der Mutterlauge der gewöhnlichen Dichlormuconsäure erhielten RUHEMANN und ELLIOT (1199) durch Ausschütteln mit Aether diese sehr leicht in Wasser und Aether, wenig in Salzsäure lösliche isomere Säure. Krystalle. Schmp. 189°.

Mit Natriumamalgam liefert sie die bei 195° schmelzende, früher bekannte Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$.

Aethyl-Dichlormuconsäure. Schmp. 109°.

Diäthyl-Muconsäureester. Siedep. 195°.

β-Dichlormuconaminsäure, $C_6H_3Cl_2O_3 \cdot NH_2$. Nadeln, zersetzen sich bei 200° und

β-Dichlormuconamid, $C_6H_2Cl_2O_2(NH_2)_2$. Schmp. 232°. Leicht löslich in Wasser. Diese Verbindungen entstehen aus den Aethylderivaten mit Ammoniak.

Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Durch Hydrogenisation der Dichlormuconsäure erhält man die gewöhnliche Hydromuconsäure von 195° Schmp., diese geht durch Kochen mit Natron in eine isomere Säure über, welche leichter löslich ist und bei 168° schmilzt.

Die Säure von 195° Schmp. ist nach v. BAEYER und RUPE die labile Form, $COOH\cdot CH_2\cdot CH = CH - CH_2\cdot COOH$ oder $\Delta\beta\gamma$-Säure, die bei 168° schmelzende ist die stabile Form, $COOH\cdot CH = CH - CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ oder $\Delta\alpha\beta$-Säure.

$\Delta\beta\gamma$-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$, lange Prismen. Schmp. 195°, löst sich in 170 Thln. Wasser von 15°.

Sie liefert beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Malonsäure.

Mit Brom liefert sie Dibromadipinsäure.

$\Delta\alpha\beta$-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Kleine, warzige Krystalle oder Rosetten. Schmp. 168 bis 169°. Sie löst sich in 110 Thln. Wasser und ist in Aether sehr schwer löslich. Sie liefert beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure.

Der Methylester ist ein krystallisirendes Oel. Ueber elektrische Leitfähigkeit der Säure s. (1196).

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4$. Eine mit der früher bekannten Bromhydromuconsäure isomere Säure erhielten v. BAEYER und RUPE (1196) aus $\Delta\alpha\beta$-Hydromuconsäure mit Brom.

Dibromhydromuconsäureester, $C_6H_6Br_2O_2(C_2H_5)_2$. Aus Muconsäureester mit Brom [RUHEMANN und DUFTON (1197). Schmp. 84°.

Alkoholisches Kali wandelt ihn in Brommucolactonsäure um.

Chlorhydromuconsäure, $C_6H_7ClO_4$, erhielt RUHEMANN (1199) aus Hydromuconsäure in wässriger Lösung mit Chlor. Schmp. 119°.

Die Chlorhydromuconsäure geht beim Kochen mit Wasser in Mucolactonsäure, $C_6H_6O_4$, über.

Der Aethylester, $C_6H_6ClO_4\cdot C_2H_5$, verliert beim Destilliren Salzsäure und geht in den Mucolactonsäure-Aethylester, $C_6H_5O_4\cdot C_6H_5$, über.

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$ (Handwörterb. VI, pag. 190). Entsteht durch Addition von Brom zu $\Delta\beta\gamma$-Hydromuconsäure in eisessigsaurer Lösung. LIMPRICHT und MARQUARDT (1201) hatten 175° und ein anderes Mal 190° Schmp. gefunden, v. BAEYER und RUPE (1196) fanden 183 bis 185° Schmp., und auch die nach ADOR in wässriger Lösung erhaltene besitzt den Schmp. 190°.

Methylester, $C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$, aus Hydromuconsäure-Methylester mit Brom. Schöne Nadeln. Schmp. 78°.

Aethylester, $C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (1198). Schmp. 64°. Siedep. 212°. Giebt mit Ammoniak Muconamid.

$\Delta\alpha\beta$-Dibromadipinsäure-Methylester, $C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$, entsteht aus $\Delta\alpha\beta$-Hydromuconsäure-Methylester mit Brom. Nadeln. Schmp. 84 bis 85°.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$. Aus Muconsäure und Brom erhalten, bildet sie nach v. BAEYER und RUPE (1196) Blättchen [s. a. RUHEMANN und DUFTON (1197)], welche nicht schmelzen, aber bei 230 bis 250° verkohlen Sehr schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Aether löslich.

Methylester, $C_6H_4Br_4O_4\cdot(CH_3)_2$. Aus der Säure, Phosphorchlorid und Methylalkohol. Langsam zu Nadeln erstarrendes Oel.

Verbindungen der Schleimsäure.

Chininsalz, $C_6H_{10}O_8\cdot(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$. Nadeln.

Cinchoninsalz, $C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}N_2O)_2$. Nadeln (1197).

Strychninsalz, $C_6H_{10}O_8(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$, lange Nadeln.

Schleimsäure-Tetracetat, $C_6H_6O_4(C_2H_3O_2)_4$, entsteht aus Schleimsäure mit Acetanhydrid und Chlorzink [MAQUENNE (1200)] oder Schwefelsäure [SKRAUP (1202)].

Es wird mit Wasser gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Verwitternde Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten und bei 100° das Anhydrid liefern. Schmp. 243° (1202), 266° (1200). Reagirt sauer, bildet aber keine Salze.

Schleimsäure-Di-Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$. Diese unter dem obigen Namen früher (Handwörterb. VI, pag. 192) mit dem Schmp. 177° beschriebene Substanz ist nach FORTNER und SKRAUP (1203) ein Gemenge zweier Verbindungen, nämlich des wirklichen obigen Tetracetats [SKRAUP (1202)], welches bei kurzem Erhitzen des Schleimsäureäthylesters mit Acetylchlorid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht und bei 189° schmilzt, und des

Schleim-Lactonsäure-Monoäthylester-Triacetats (β-Acetat), $C_6H_4O_4 \cdot C_2H_5 (C_2H_3O_2)_3$, welches bei längerem Erhitzen unter Druck bei 100° entsteht und bei 122° schmilzt.

Beide Acetate liefern nur beim Verseifen mit verdünnten Säuren wieder viel Schleimsäure, beim Verseifen mit Alkalien entsteht neben wenig Schleimsäure eine isomere, amorphe, optisch inaktive Säure, welche auch amorphe Salze, z. B. mit Kupfer, liefert.

Das sog. β-Acetat giebt mit Benzylamin das

Aethyl-Schleimsäure-Triacetat-Benzylamid, $C_6H_4O_3 \cdot C_2H_5(C_2H_3O_2)_3N \cdot C_7H_7$, vom Schmp. 182 bis 184°. [(1203). Vergl. auch (1202)].

Mit Propionylchlorid giebt Schleimsäure bei zweistündigem Erhitzen im Wasserbade bei 100° nach FORTNER und SKRAUP (1203)

Schleimsäure-Diäthylester-Tetrapropionat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_3H_5O_2)_4$. Krystalle. Schmp. 118 bis 120°. Erhitzt man länger im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht neben dem obigen Körper auch

Schleim-Lactonsäure-Monoäthylester-Tripropionat, $C_6H_4O_4C_2H_5(C_3H_5O_2)_3$. Schmp. 59°.

Schleimsäurediäthylesterdibenzoat [SKRAUP (1202)], $C_6H_6O_6(C_2H_5)_2(C_7H_5O_2)_2$. Schmp. 174°. Schwer löslich in Alkohol, und

Schleimsäurediäthylestertetrabenzoat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_7H_5O_2)_4$. Leicht löslich in Alkohol. Schmp. 124°. Entstehen beide aus Schleimsäureester mit Benzoylchlorid.

Schleimsäurediphenylhydrazid, $C_6H_8O_6 \cdot (N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Weisse Blättchen. Schmp. nahe 240° [BÜLOW (1204), MAQUENNE (1200)].

Schleimsäure-Lactonsäure, $C_6H_8O_7$ (**Paraschleimsäure**). Diese Lactonsäure entsteht nach FISCHER (1191) beim Einkochen wässriger Lösungen von Schleimsäure und ist die sogen. Paraschleimsäure von MALAGUTI (Handwörterb. VI, pag. 192). Man erhält neben unveränderter Schleimsäure einen Syrup, welcher sich in Aceton löst, und in der Kälte 1NaOH, in der Wärme unter Regenerirung von Schleimsäure 2NaOH sättigt. Sie geht beim Kochen mit Wasser, sowie besonders mit Säuren und Alkalien wieder in Schleimsäure über.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert sie nach E. FISCHER und HERTZ (1184) inaktive Galactonsäure.

Alloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Isomer mit Schleimsäure, Zuckersäure, Taloschleimsäure etc. Sie entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit Pyridin und Wasser, durch theilweise Umlagerung der Schleimsäure.

E. FISCHER (1192) erhitzt 100 Grm. Schleimsäure, 200 Grm. Pyridin, 1 Liter Wasser 3 Stunden auf 140°, filtrirt, kocht mit Baryt das Pyridin fort, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, dampft ein, lässt Schleimsäure sich abscheiden, fällt die Alloschleimsäure mit Bleiacetat, zieht aus den durch Schwefelwasserstoff und Concentriren der Flüssigkeit gewonnenen Säuren die Alloschleimsäure mit heissem Wasser aus und lässt krystallisiren.

Mikroskopische Nadeln. Schmp. 166 bis 171°. In 10 bis 12 Thln. kochenden Wassers löslich, krystallisirt langsam wieder. Beim Abdampfen der Lösung geht sie

in ein Lacton über. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Sie ist optisch inaktiv. Mit Chlor- und Bromwasserstoff bildet sie Dehydroschleimsäure. Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser geht sie theilweise wieder in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$ (bei 130°). Durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat zu erhalten. Krystallinisches Pulver.

Die Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesiumsalze sind löslicher als die Schleimsäuresalze.

Barium- und Cadmiumsalze sind schwer löslich, krystallinisch.

Diphenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Alloschleimsäure, 1 Thl. Phenylhydrazin, 12 Thln. Wasser auf 100°. Feinblättrige, schwerlösliche Krystallmasse. Schmp. gegen 213°. Zuerst scheint sich das Monophenylhydrazid zu bilden.

Die Configuration der Alloschleimsäure ist bis jetzt unbekannt; da sie nicht mit Taloschleimsäure identisch und optisch inaktiv ist, könnte sie die Formeln 15. 16 auf pag. 640 besitzen.

Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

d-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Diese Isomere der Schleimsäure entsteht nach E. FISCHER (1207) durch Oxydation von Talonsäuresyrup mit der 5 fachen Menge Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. und Umwandlung in das Calciumsalz. Krystallisirt aus dem reinen Syrup und wird durch Auslaugen mit Aceton und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. In kaltem Wasser leicht löslich, auch in warmem absolutem Alkohol. Schmp. gegen 158°. Dreht rechts. $(\alpha)_D = +29·4°$. Beim Kochen der Lösung tritt Lactonbildung ein. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoff auf 150° liefert sie Dehydroschleimsäure. Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150° geht sie theilweise in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca$. Farbloses, krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, schmilzt unter heissem Wasser. In Salzsäure gelöst, dreht es stark rechts, was sich beim Kochen und Stehen vermindert.

Das saure Kaliumsalz ist in Wasser sehr löslich. Bleiacetat, Barytwasser, Silbernitrat, Cadmiumsulfat geben Niederschläge.

Phenylhydrazid, fast farblose Blättchen, Schmp. 185 bis 190°, leichter löslich als das Doppelhydrazid der Schleimsäure.

l-Taloschleimsäure.

Entsteht aus β-Rhamnohexonsäure mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und wird als Calciumsalz isolirt. Sehr ähnlich der d-Säure. Dreht links. $(\alpha)_D = -33·9°$.

Beim Erhitzen mit Pyridin geht sie in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8Ca$. In kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beim Lösen mit Salzsäure in Wasser giebt es eine stark links drehende Flüssigkeit, deren Linksdrehung sich bald sehr verändert.

Phenylhydrazid. Sehr ähnlich der d-Verbindung. In heissem Wasser löslich. Schmp. gegen 185°.

Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$ (Handwörterb. VI, pag. 193).

Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Nach neueren Untersuchungen von TIEMANN (1205) sind die früher als Isozuckersäure beschriebenen Krystalle nicht $C_6H_{10}O_8$, sondern $C_6H_8O_7$, und die Säure $C_6H_{10}O_8$, welche nur in Salzen vorkommt, wird von TIEMANN Norisozuckersäure genannt.

Die krystallisirte Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, ist zweibasisch und folglich nicht (wie z. B. die krystallisirte Zuckerlactonsäure) eine Lactonsäure. TIEMANN schreibt ihr eine Formel mit innerer Anhydrisirung zu, welche sie der Furfurangruppe nahe bringt

```
        HO·CH — CHOH
            |     |
    HOOC·CH       CH·COOH(?)
           \  O  /
```

Zur Darstellung erwärmt man Glycosaminchlorhydrat oder auch mit Salzsäure extrahirte Hummerschalen (Chitin) mit etwas mehr Salpetersäure, als früher angegeben war, und benutzt zur Herstellung des Kalksalzes Kalkhydrat.

Das schwierig rein zu gewinnende Kalksalz (s. u.) liefert mit Oxalsäure zersetzt die krystallisirte Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, von den früher beschriebenen Eigenschaften.

Die Derivate dieser Isozuckersäure halten 1 Mol. H_2O weniger als diejenigen der Norisozuckersäure, beide Arten von Derivaten gehen jedoch, wie es scheint, leicht in einander über. Von der Säure $C_6H_8O_7$ leiten sich die früher beschriebenen anhydrischen Amide und Anilide ab. Mit Basen liefert sie meistens die gewöhnlichen Salze, $C_6H_8O_8 \cdot R_2$, welche nach TIEMANN der »Norisozuckersäure«, $C_6H_{10}O_8$, angehören.

Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$. Die Säure dreht rechts, $(\alpha)_D = + 46{\cdot}12°$ [WEGSCHEIDER (1206)]. Anfänglich ist $(\alpha)_D = + 41°$, nach längerer Zeit oder Aufkochen $= + 51°$.

Die Salze gehören meist der Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, an.

Kaliumsalze: $C_6H_9O_8K + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), krystallisirt. $C_6H_8O_8 \cdot K_2$. Zerfliessliche Masse, bei 100° wird es $C_6H_6O_7 \cdot K_2$.

Ammoniumsalz wird bei 100° zu $C_6H_6O_7(NH_4)_2$.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$, wird bei 170° zu $C_6H_6O_7 \cdot Ca$.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8Sr + H_2O$. Rhomboëder. Wird bei 110° zu $C_6H_6O_7 \cdot Sr$.

Bariumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ba + H_2O$. Nadeln. Wird bei 120 bis 130° zu $C_6H_6O_7 \cdot Ba$.

Kupfersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cu + 3H_2O$, lange, mattblaue Nadeln. Wird bei 110° zu blauem $C_6H_6O_7 \cdot Cu$.

Bleisalz, $C_6H_6O_7 \cdot Pb$, fällt in Krystallen aus heisser Isozuckersäurelösung mit Bleiacetat aus.

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Zinksalz, $C_6H_8O_8 \cdot Zn + 3H_2O$, lange Nadeln. Wird bei 110 bis 120° zu $C_6H_6O_7 \cdot Zn$.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Mg + 2H_2O$. Weisse Nadeln. Wird bei 115° zu $C_6H_6O_7 \cdot Mg$.

Dimethylester, $C_6H_8O_8 \cdot (CH_3)_2$. Bei 51° schmelzende Nadeln.

Diäthylester, $C_6H_8O_8 \cdot (C_2H_5)_2$. Die bei 73° schmelzenden Nadeln gehen im Vacuum sehr bald in den bei 101° schmelzenden Ester, $C_6H_6O_7 \cdot (C_2H_5)_2$, über.

Diäthylestertetracetat, $C_6H_4O_4 \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_3O_2)_4\end{matrix}$. Die bei 47° schmelzenden Nadeln gehen beim Umkrystallisiren in das Diäthylesterdiacetat, $C_6H_4O_5 \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ (C_2H_3O_2)_2\end{matrix}$ über, welches der Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, angehört und bei 49° schmelzende Nadeln bildet.

Norisozuckersäurediacetat, $C_6H_8O_6(C_2H_3O_2)_2$. Entsteht aus krystallisirter Isozuckersäure mit Acetylchlorid. Bei 174° schmelzende Nadeln, welche bei 100° 1 Mol. H_2O verlieren.

Pentoxypimelinsäuren, $C_7H_{12}O_9$.

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH.

Sie entstehen beim Oxydiren der Glycoheptonsäuren.

α-Glucopentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Aus α-Glucoheptonsäure (Dextrose-Carbonsäure) mit gleichen Theilen Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bei 40°. Man stellt zuerst mit Calciumcarbonat das Calciumsalz her und zersetzt dies mit Oxalsäure. Aus den eingedampften Lösungen krystallisirt die Lactonsäure, $C_7H_{10}O_8$ [KILIANI (1209), E. FISCHER (1210)]. Prismen, Schmelzp. 143°. Optisch inactiv (1210).

$$\text{Configuration: COOH} \begin{array}{ccccc} H & H & OH & H & H \\ C & C & C & C & C \\ OH & OH & H & OH & OH \end{array} \text{COOH (1210).}$$

Bariumsalz, $C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$. Krystallinische Krusten. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9Ca + 4H_2O$, ähnlich dem Bariumsalz. Beide Salze sind auch durch Fällung mit Chlorcalcium zu gewinnen.

Ammoniumsalz ist sehr löslich.

Saures Kaliumsalz. Wärzchen.

Silber-, Blei-, Cadmiumsalz sind Niederschläge.

Di-Phenylhydrazid, $C_7H_{10}O_7(N_2H_2C_6H_5)_2$ (1210) fällt aus der Lactonsäure beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Wasserbade bald in Blättchen aus. Schmp. gegen 200°.

β-Glucopentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Sie entsteht nach FISCHER (1210), aus β-Glucoheptonsäure-Lacton mit Salpetersäurc. Sie ist mit der aus α-Glucoheptonsäure (Dextrose-Carbonsäure s. o.) erhaltenen isomer. Man erwärmt 10 Grm. Lacton mit 10 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf 40° und stellt zuerst mit Calciumcarbonat das Calciumsalz her.

Lactonsäure, $C_7H_{10}O_8$, Blättchen, Nadeln, Prismen. Schmp. gegen 177°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 68·5°$.

$$\text{Configuration: COOH} \begin{array}{ccccc} H & H & OH & H & OH \\ C & C & C & C & C \\ OH & OH & H & OH & H \end{array} \text{COOH (1210).}$$

Calciumsalz. Farblose, sehr kleine, körnige Krystalle.

Mannopentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Sie entsteht nach FISCHER und HARTMANN (1212) aus d-Mannoheptonsäure mit Salpetersäure. Syrup. Sie krystallisirte bisher nicht.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9·Ca + 4H_2O$. Krystallinisch, auch in heissem Wasser schwer löslich. Dreht mit Salzsäure gelöst links.

Diäthylester, $C_7H_{10}O_9·(C_2H_5)_2$. Entsteht leicht beim Abdampfen mit Alkohol. Nadeln. Schmp. 166°. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich.

Diphenylhydrazid, $C_7H_{10}O_7(N_2H_2·C_6H_5)_2$, Blättchen. Schmp. 225°.

Galapentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Carboxygalactose-Carbonsäure.

Sie wurde von KILIANI (1211) aus Galaheptonsäure mit Salpetersäure gewonnen und mittelst des Cadmiumsalzes isolirt. Sie bildet mikroskopische Krystalle, Schmp. 171°. Nicht sehr leicht löslich; reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Saures Kaliumsalz, $C_7H_{11}O_9·K$. Nadeln.

Bariumsalz, $C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$.

Cadmiumsalz, $C_7H_{10}O_9Cd + 2H_2O$. Beide Salze entstehen auf Zusatz der betr. Chloride zu dem neutralisirten Kaliumsalz. Krystallisirt. Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind amorph erhalten.

Tetroxy-n-butantricarbonsäure, $C_7H_{10}O_{10}$.

Tetroxyadipincarbonsäure.

$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH(COOH)_2$.

Von DÜLL (1208) aus Lävuloseheptonsäure durch Oxydation mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bei 40° gewonnene dreibasische Säure.

Man dampft bei 60 bis 70° ab, entfernt durch Aether die gebildete Oxalsäure und fällt aus der neutralisirten Masse mit Chlorcalcium das Calciumsalz der obigen Säure. Mit Schwefelsäure und Alkohol scheidet man die Säure, $C_7H_{10}O_{10}$, ab.

Farblose Tafeln. Schmp. 146 bis 147°. Zuweilen entstehen lange Nadeln, welche vielleicht ein Lacton sind.

Di-Kaliumsalz, $2C_7H_8O_{10}K_2 + 3H_2O$. Aus zu $\frac{2}{3}$ mit Kali gesättigter Säure. Hübsche Prismen. Leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 6H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich.

Monokaliumsalz, Cadmium-, Zink-, Strontiumsalz sind ebenfalls dargestellt.

Phenylhydrazid. Feine, lange Nädelchen. Verkohlt bei 200°; es scheinen 2 Mol. Phenylhydrazine mit 1 Mol. der Säure zu reagiren.

Anhang zu den Säuren.

Cannasäure, $C_{14}H_{16}O_{13} + H_2O$.

In der Melasse des Zuckerrohrs fand WINTER (1213) eine von ihm »Cannasäure« genannte Säure, welche nach PRINSEN-GEERLICHS (1214) mit REICHARDT's »Saccharumsäure« identisch ist (s. Handwörterb. VI, pag. 41, 42). Undeutlich (1214) krystallinische, gefärbte Blätter. Schmp. 157°. In Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform löslich. Die Lösung dunkelt beim Stehen nach, reducirt nicht, ist optisch inaktiv.

Alle Salze sind in Alkohol unlöslich, in Wasser sind die Eisen-, Aluminium-, Blei-, Bariumsalze unlöslich, die übrigen löslich.

Natriumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13} \cdot Na_6$.

Calciumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13}Ca_3$, Flocken.

Bariumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13}Ba_3$, Flocken.

Kupfersalze, $C_{14}H_{10}O_{13}Cu_3 + 8H_2O$, grosse Platten. $C_{14}H_{12}O_{13}Cu_2$, lange Nadeln.

Anhang zu den Kohlenhydraten.

Süssstoffe der aromatischen Reihe (s. Pseudo-Saccharin, Handwörterb. VI, pag. 175).

Als Stoff zum Versüssen wird Methyl-Saccharin oder Methyl-Benzoësäure-Sulfinid empfohlen [s. KRONBERG (1215)], es ist kein Kohlenhydrat, vielmehr wie das sogen. Saccharin ein Körper der aromatischen Reihe, welcher aus Paratoluidinsulfonsäure durch Diazotiren, Einführen von Cyan, welches in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, Hinzubringen von Ammoniak etc. hergestellt wird.

Ein anderer, als Süssstoff empfohlener Körper, das Dulcin oder Sucrol, gehört ebensowenig den Kohlenhydraten an, es ist p-Phenetol-Carbamid.

Saccharin-Natrium, welches in Wasser leicht löslich ist und 500 Mal süsser als Zucker sein soll, wird unter dem Namen Crystallose verkauft.

Nachträge.

STONE (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 3, Sep.-Abdr. s. a. Chemiker-Zeit. 1895, Rep., pag. 111) fand, dass durch Einleiten von Ammoniak in Alkohol, in welchem Glucose suspendirt ist, die Lösung der Glucose bewirkt wird. Nach 14 Tagen scheiden sich Krystalle von Glucose-Ammoniak, $C_6H_{12}O_6$, NH_3, ab. Schmp. 122 bis 123°. Die Lösung in Wasser dreht rechts; $(\alpha)_D = + 22$ bis 22·7°. Birotation wurde nicht beobachtet.

Glucose-Ammoniak reducirt weniger Kupferoxydul aus FEHLING'scher Lösung, als Glucose und reagirt auch schwieriger auf Phenylhydrazin. Schwefelwasserstoff fällt ein Schwefelderivat aus der Lösung des Glucose-Ammoniak.

Anhang zu Rhamnohexose (Handwörterb. XIII, pag. 707).

Es existiren 2 Rhamnohexosen, $C_7H_{14}O_6$, welche aus der α- und der β-Rhamnohexonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten werden (1126, 1127, 1128, 1129).

Die pag. 707 beschriebene ist die α-Rhamnohexose; die β-Rhamnohexose wird sich von dieser durch entgegengesetzte Configurations-Lagerung der H und OH, welche dem COH benachbart sind, unterscheiden.

Derselbe Unterschied wird zwischen den beiden Rhamnohexonsäuren bestehen.

E. FISCHER (166a, 338a) wendet neuerdings zur Herstellung der Glucoside von Glucose, Arabinose mit Alkohol, Aceton etc. nicht Sättigung mit Salzsäuregas, sondern nur längeres Erhitzen mit sehr wenig Salzsäure an, welche ebenso günstig wie das Uebermaass an Salzsäure und viel weniger zerstörend auf die Zuckerarten wirkt.

E. FISCHER (338a) erhielt das α-Methyl-l-Glucosid neuerdings krystallisirt. Es gleicht völlig dem α-Methyl-d-Glucosid, nur dreht es links; $(\alpha)_D = - 156·9°$.

Das α-Methyl-i-Glucosid entsteht (338a) beim Mischen von α-Methyl-d-Glucosid und α-Methy-l-Glucosid. — Krystalle von 163 bis 166 Schmp. Inaktiv.

VAN HAMEL ROOS (Chemiker-Zeit. 1895, pag. 830) klärt die Auflösung von 5 Grm. condensirter Milch in 100 Cbcm. Wasser durch Zusatz von einer 1proc. Zinksulfatlösung und bestimmt im Filtrat den Milchzucker durch Titriren, den Rohrzucker und Milchzucker durch Polarisiren.

In einer ganz neuen Abhandlung (779a) weisen BROWN und MORRIS darauf hin, dass das optische Verhalten und die Reductionskraft gegen FEHLING-sche Lösung in den aus Stärke mit Malz erhaltenen Flüssigkeiten stets einem Gemenge von Maltose und Dextrin von gleichbleibenden Eigenschaften entspricht. Nur, wenn die Malzeinwirkung in der Kälte stattgefunden hat, ist die Drehung geringer, und dies beruht darauf, dass die Maltose als »halbrotirende« Maltose auftritt. Setzt man Ammoniak (pag. 632) hinzu oder erwärmt man, so tritt die normal berechnete Rotation auf.

Nach GRÜSS (Chemiker-Zeit. 1895 Rep., pag. 71) löst sich das »Mannan« (Paramannan) der Dattelkerne beim Keimen sowie bei monatelanger Einwirkung von Diastase.

STONE (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 3, Sep.-Abdr. s. a. Chemiker-Zeit. 1895, Rep., pag. 111) hat aus dem Gummi von *Acacia decurrens* Galactoaraban hergestellt, welches bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose liefert.

Nach genaueren Untersuchungen von STONE und LOTZ (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 5, Sep.-Abdr.) ist der leicht aus dem Safte der *Agave americana* krystallisirende Zucker reiner Rohrzucker.

Die Agavose (pag. 728) wäre also als besonderer Zucker zu streichen.

Tri-Aceton-Mannit, $C_{15}H_{26}O_6 (= C_6H_{14}O_6 + 3C_3H_6O - 3H_2O)$, entsteht nach E. FISCHER (Ber. 28, pag. 1167) aus Mannit und Aceton, welches 1 $\frac{0}{0}$ Chlorwasserstoff enthält, beim Schütteln. Man digerirt mit Bleicarbonat und verdampft das Filtrat. Prismen. Schmp. 68 bis 70°. In heissem Wasser schwer, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Schmeckt bitter. Dreht rechts; $(\alpha)_D = + 12·5°$. Erwärmen mit $\frac{1}{2}$proc. Salzsäure zerlegt zu den Bestandtheilen. B. TOLLENS.

Literatur.

A. Allgemeines. 1) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2238. 2) GRIMAUX, Bull. Soc. chim, (2) 49, pag. 251. 3) KRUG u. ELROY, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 157 u. 158. 3a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3189. 4) DONATH, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1826. 5) Persönl. Beobachtung v. O. WITT, Göttingen 1894. 6) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 371, 934; 27, pag. 1525 Anm. 7) VAN T'HOFF, Die Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl., Braunschw. 1894. 7a) LADENBURG, Ber 27, pag. 853; 28, pag. 163; Ann. Chem. 279, pag. 363; v. BAEYER, Ber. 27, pag. 3495. 8) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 9) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 63. 10) JACOBI u. FISCHER, Ann. Chem. 272, pag. 175. 11) GÜNTHER u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 90. 12) HAMMERSCHMIDT, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. D. R. 50, pag. 939. 13) BÉCHAMP, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 401 u. 511. 14) TOLLENS, Ber. 26, pag. 1799. 15) C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 49. 16) RIMBACH, Ber. 27, pag. 2282. 17) O'SULLIVAN, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 686; das. nach Journ. Chem. Soc. 1892, Mai, pag. 408. 18) GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 589. 19) LANDOLT, Ber. 27, pag. 2872. 19a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2488 u. 3191. 20) HARTLY, Journ. Chem. Soc. 51, pag. 59. 20a) LESPIEAU, Bull. Soc. chim. (3) 13, pag. 105. 21) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 401. 22) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 313. 23) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 22, pag. 2207 23, pag. 673. 24) RAYMAN, Ber. 21, pag. 2841. 25) KILIANI, Ber. 21, pag. 915 Anm. 26) VILLIERS u. FAYOLLE, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 691. 27) MARCHLEWSKI, Ber. 26, pag. 2928. 28) MARCHLEWSKI, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 1137. 29) DÖBNER, Ber. 27, pag. 352. 30) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ann. Chem. 278, pag. 353 Anm. 31) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1836, 2683 u. s. w.; 27, pag. 3189. 32) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 2685; 27, pag. 384; Ann. Chem. 270, pag. 68. 33) GUYE, z. B. Archiv. d. sciences phys. natur. (3) 26, pag. 97 (Genf); Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 318. 34) P. FRANKLAND u. MAC GREGOR, Transact. Chem. Soc. 1893, pag. 511, 1410, 1418. 35) RAOULT, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 133; (6) 2, pag. 66, 93, 115; V. MEYER, Ber. 21, pag. 536; Verschiedene Arbeiten von BECKMANN im Journ. pr. Chem. 36) RAOULT, Ber. 25 Ref., pag. 265; s. a. DE COPPET, Ann. chim. phys. (7) 3, pag. 268. 37) RAOULT, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 133. 38) TOLLENS u. F. MAYER, Ber. 21, pag. 1566. 39) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 1888, pag. 610; Chem. Centralbl. 1888, pag. 891. 40) EKSTRAND u. MAUZELIUS, Chem. Ztg. 13 Rep., pag. 217. 41) MAQUENNE, Conférences de la Soc. chim. 1888, pag. 246. 42) GLADSTONE u. HIBBERT, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 189. 43) O. SCHULZ, Chem. Centralbl. 1889, pag. 784 44) BROWN u. MORRIS, Ber. 24 Ref., pag. 723. 44a) LINTNER u. DÜLL, Chemiker-Ztg. 1895, pag. 166 u 216. 44b) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 227. 45) BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. 6, pag. 459; 15, pag. 656. 45a) WILEY, Amer. Journ. anal. Chem. 3, 1889, Oct

Sep.-Abdr. 46) RAOULT, Journ. de phys. (2) 8, pag. 1. 47) TAMMANN, WIEDEMANN's Ann. Phys. 33, pag. 222. 48) WILL u. BREDIG, Ber. 22, pag. 1084. 49) DE VRIES, Compt. rend. 106, pag. 751. 50) LADENBURG, Ber. 22, pag. 1225. 51) LÖB, Zeitschr. physik. Chem. 14, pag. 424 52) HAMBURGER, Ber. 20 Ref., pag. 587, 733. 53) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2114; 22, pag. 2204; 23, pag. 930; 24, pag. 521. 53a) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370 u. 799. 54) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2133. 55) E. FISCHER, Ber. 25, pag. 1255. 56) ASCHAN, Ber. 24, pag. 1865. 57) MAQUENNE, Ber. 24 Ref., pag. 554; Compt. rend. 112, pag. 799. 58) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 579. 59) PANORMOW, Zeitschr. physiol. Chem. 17, pag. 596. 60) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 374 Anm. 61) BEYTHIEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 255, pag. 217. 62) MAQUENNE, Confér. Soc. chim. 1887—88, pag. 222. 63) GRIMAUX, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 885. 64) STONE, Amer. chem. Journ. 15, pag. 656. 65) BACH, Ber. 26 Ref., pag. 502, 689. 66) ERLENMEYER, Ber. 10, pag. 634. 67) STOHMANN, Zeitschr. f. Biolog. 31, pag. 364. 68) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 63, pag. 604 u. 669. 69) ARTH. MEYER, Botan. Ztg. 1883, citirt nach 68; PRUNET, Compt. rend. 115, pag. 751. 70) ARTH. MEYER, Botan. Ztg. 43, pag. 490. 71) BOKORNY, Chem. Centralbl. 1888, pag. 858. 72) BOKORNY, citirt nach LÖW, Ber. 22, pag. 482. 73) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 57, pag. 458. 74) KILIANI, Ber. 19, pag. 3033. 75) KILIANI, Ber. 21, pag. 916. 76) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2611, 2623; Ann. Chem. 270, pag. 64. 77) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3687. 78) WOHL, Ber. 23, pag. 2084. 79) E. SCHULZE, Vierteljschr. d. Naturf. Ges. in Zürich 1894, 3. H., pag. 25. 80) BALLO, Ber. 22, pag. 750. 81) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 25, pag. 1964. 82) CONRAD, Ber. 25, pag. 2446. 83) z. B. STOHMANN u. LANGBEIN, Journ. pr. Chem. (2) 45, pag. 305. 84) BERTHELOT u. MATIGNON, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 412. 85) BERTHELOT u. RECOURA, Ann. chim. phys. (6) 13, pag. 304. 86) GIBSON, u. STOHMANN, Citat 83, pag. 313. 87) GOTTLIEB, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 418. 88) BERTHELOT u. VIEILLE, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 552. 89) STOHMANN u. SCHMIDT, Ges. d. Wissensch. Leipzig 1894, pag. 223. 90) BERTHELOT u. RECOURA, Ann. chim. phys. (6) 13, pag. 341. 91) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 257. 92) JÖRGENSEN, Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie. 93) E. FISCHER u. THIERFELDER, Ber. 27, pag. 2031. 93a) DELBRÜCK, Natürl. Hefereinzucht. Sep.-Abdr. a. Wochenschr. f. Brauerei 1895. 94) KERRY u. FRÄNKEL, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 268; 12, pag. 350. 95) WOHL, Ber. 26, pag. 730. 96) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 317, 318. 97) NEITZEL, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 22. 98) s. bes. die Collectiv.-Abh. von TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 401. 99) WEHMER u. TOLLENS, Ann. Chem. 243, pag. 315. 100) KOSSEL u. NEUMANN, Berl. Akad. 1894, Sep.-Abdr. 101) TOLLENS mit STONE, WHEELER, ALLEN u. A., Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 425. 102) GANS u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 215. 103) SELIWANOFF, Ber. 20, pag. 181. 104) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308. 105) s. MÜNTZ bei Galactose, TOLLENS mit KENT, RISCHBIETH, CREYDT u. A., Ann. Chem. 227, pag. 223; 232, pag. 186. 106) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 1805. 107) Ber. 22, pag. 609. 108) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 291. 109) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118. 110) WOHL, Ber. 23, pag. 2097. 111) WINTERSTEIN, Landw. Vers. Stat. 51, pag. 375. 112) C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 46. 113) SOXHLET, Chemiker-Ztg. 1894, pag. 721.

Biosen bis Pentosen. 113a) VAN DEEN, Jahresb. f. Chem. 1863, pag. 501; E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2124. 114) GRIMAUX, Bull. Soc. chim. (2) 45, pag. 481; 49, pag. 251. 115) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 1088. 116) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 3384. 117) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 2634. 118) STONE, Amer. chem. Journ. 15, pag. 656. 119) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 22, pag. 106. 120) PERKIN, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 786. 121) v. PECHMANN, Ber. 20, pag. 2543. 122) LAUBMANN, Ann. Chem. 243, pag. 244. 123) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1090. 124) E. FISCHER u. LANDSTEINER, Ber. 25, pag. 2553. 125) WOHL, Ber. 26, pag. 744. 126) E. FISCHER u. STEWART, Ber. 25, pag. 2555. 127) DE CHALMOT, Amer. Chem. Soc. 1893, Sep.-Abdr. 128) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 604. 129) CREMER, Habilitationsschrift, München 1893, pag. 60. 130) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 131) DE CHALMOT, Ber. 27, pag. 2722. 132) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 238. 133) STONE, Ber. 23, pag. 2574. 134) BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 43,

pag. 112. 135) STEIGER u. E. SCHULZE, Ber. 24, pag. 3110. 136) v. LIPPMANN, Ber. 23, pag. 3564. 137) KÖHLER, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 29. 138) KANONNIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 139) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3110, Anm. 140) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 141) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385 Anm.; 24, pag. 1840, Anm. 142) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 4221, Anm. 143) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 110. 144) STONE, Ber. 23, pag. 3795. 145) BAUER, Ber. 22 Ref., pag. 835; Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 304. 146) OST, Ber. 23, pag. 3006. 147) KILIANI, Ber. 21, pag. 3006. 148) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1839 und 1845. 149) GÜNTHER, DE CHALMOT u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3575. 150) FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 381. 151) MANN, Göttinger Dissert. 1894; TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 426. 152) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 267. 153) FRANKLAND u. MAC GREGOR, Ber. 25 Ref., pag. 800. 154) EBSTEIN, VIRCHOW's Archiv f. pathol. Anat. 129, pag. 401. 154a) BADER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 55 u. 78. 155) CREMER, Habilitationsschr. 1893, pag. 63. 156) SALKOWSKI, Ber. 26 Ref., pag. 896. 157) SALKOWSKI u. JASTROWITZ, Ber. 25 Ref., pag. 586. 158) STONE, Amer. Chem. Journ. 15, pag. 653. 159) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 160) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 373. 161) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2611, 162) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1732. 163) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 345; 24, pag. 1840. 164) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 4211, Anm.; 27, pag. 2486. 164a) RADENHAUSEN, Zeitschr. d. Ver. 1894, 1, pag. 769. 165) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3111. 166) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2400. 166a) E. FISCHER, Berl. Acad. Ber. 1895, pag. 219 Sep.-Abdr. 167) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 168) E. FISCHER u. JENNINGS, Ber. 27, pag. 1355. 168a) COUNCLER, Ber. 28, pag. 24. 168b) HENRIOT, Compt. rend. 120, pag. 153. 169) WOHL, Ber. 26, pag. 730. 170) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2486 u. 2491. 171) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 4214. 172) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 316. 172a) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 149, pag. 242. 173) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 23, pag. 2628; 24, pag. 528. 173a) C. SCHULZE u. TOLLENS, Landwirthschaftl. Versuchs-Station 40, pag. 367. 174) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 294. 175) BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 545, 554. 176) HÉBERT, Compt. rend. 110, pag. 969; Centralbl. f. Agr. Chem. 22, pag. 707. 177) STONE u. LOTZ, Ber. 24, pag. 1657. 178) VOSWINKEL, Ber. 24 Ref., pag. 827. 179) LINK u. VOSWINKEL, Pharm. Centralhalle 1890, pag. 253. 180) BAUER, Ann. Chem. 248, pag. 140; Ber. 26 Ref., pag. 1015. 181) BEXELIUS, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 439. 182) C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 40. 183) TROMP DE HAAS, Göttinger Dissert. 1894. 184) E. SCHULZE, Ber. 24, pag. 2284. 184a) STONE u. TEST, Ber. 26 Ref., pag. 788. 185) STAHEL, Würzburger Dissert. 186) TOLLENS, STONE u. A., Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 438; HÉBERT, Cit. 176. 187) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304; PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 188) STONE, Ber. 23 pag. 3796. 189) COUNCLER, Chem. Ztg. 1894, pag. 1617. 190) C. SCHULZE u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 191) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1842. 192) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 538; 27, pag. 2486. 193) Collectiv-Abh. s. Cit. 186; STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 227; WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304; ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 289; GÜNTHER, DE CHALMOT u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583; FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 381. 194) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 276. 195) CROSS u. BEVAN, Chemiker-Ztg. 1890 Rep., pag. 83. 196) s. a. BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 932; 6, pag. 260; TOLLENS, Bull. Soc. chim. (3) 6, pag. 161. 197) SALKOWSKI, Chem. Ztg. 1894 Rep., pag. 237. 198) MANN u. TOLLENS, MANN's Göttinger Dissert. 1894; Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 427. 199) KRUG, s. STONE, Chem. News 70, pag. 145. 200) STONE, Ber. 24, pag. 3019. 201) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 21. 202) HOTTER, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1743. 203) COUNCLER, Chemiker-Ztg. 1894, pag. 966.

Glucose. 204) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 988. 205) SCHUNK u. MARCHLEWSKI, Ber. 26, pag. 942; Ann. Chem. 278, pag. 349. 206) HESSE, Ann. Chem. 277, pag. 302. 207) FISCHER u. NASTVOGEL, Ber. 21, pag. 988. 208) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 944. 209) GOLDSCHMIEDT u. HEMMELMAYR, Monatsh. f. Chem. 15, pag. 316. 210) BAUER, Ber. 22, pag. 618. 210a) VAN LOOKEREN, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 195. 211) KOSSEL, Ber. 18, pag. 1928; 27, pag. 2215. 212) WALTER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 477. 213) GREEN,

Ber. 19, pag. 622. 214) KRUKENBERG, Ber. 19 Ref., pag. 623. 215) THOMS, Ber. 21, pag. 1916. 216) FIRBAS, Ber. 22, pag. 682; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 541. 216a) VOGTHERR, Chem. Zeitg. 1894 Rep., pag. 330. 217) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 218) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 383. 219) PANORMOW, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 596. 220) BAISCH, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 339; 20, pag. 249. 221) QUINQUAND, Ber. 24 Ref., pag. 462; Jahresber. f. Thierchemie 1890, pag. 184. 222) MORITZ, Verh. d. zehnten Congr. f. innere Medizin. 223) PICKARDT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 217. 224) SEEGEN, Ber. 21 Ref., pag. 849. 225) ABELES, Ber. 21 Ref., pag. 850. 226) KOBERT, Pharm. Centralh. 1890, pag. 74. 227) ARAKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 335 u. 546. 228) ZILLESSEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 387. 228a) FRERICHS, Diabetes. Berlin 1884, pag. 30. 228b) PENZOLDT, Klinische Arzneibehandlung 3. Aufl., Jena 1892, pag. 114. 228c) JAMES, Chem. Zeitg. 1894 Rep., pag. 329. 228d) JACOBJ, Arch. f. exp. Pathol. 1895, pag. 213. 229) SEEGEN, Ber. 25 Ref., pag. 510. 230) ARTHUS, Compt. rend. 114, pag. 605. 230a) LÉPINE, Compt. rend. 115, pag. 304. 231) PAUTZ, Zeitschr. f. Biolog. 31, pag. 224. 232) MOSCATELLI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13. pag. 202. 233) HAMMARSTEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 202. 234) Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 112; Chemiker-Ztg. 12, pag. 110. 235) SEYBERLICH, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 84; SEYBERLICH u. TRAMPEDACH, Ber. 19 Ref., pag. 863. 20 Ref., pag. 409. 236) BERGÉ, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 23, pag. 21. 236a) KRIEGER, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 3. 237) BONDONNEAU u. FORET, Ber. 21 Ref., pag. 335. 237a) VOGEL, Chem. Zeitg. 1895, pag. 451. 238) BECKE, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 320; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 231. 239) PRIBRAM, Ber. 21, pag. 2599; Monatsh. f. Chem. 9, pag. 395. 240) MACQUAIRE, Chem. Centralbl. 1888, pag. 1295. 240a) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1874, 2, pag. 1049. 241) WOHL, Ber. 23, pag. 2097. 242) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3687. 243) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2400. 244) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 24, pag. 301. 245) LINOSSIER u. ROUX, Ber. 23 Ref., pag. 387. 246) WEHMER, Ber. 26 Ref., pag. 696; 27 Ref., pag. 78; Compt. rend. 117, pag. 332. 247) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 532. 248) KERRY u. FRÄNKEL, Monatsh. für Chemie 11, pag. 268. 249) PÉRÉ, Ann. de l'Inst. PASTEUR 7, pag. 737. 250) SMOLKA, Ber. 20, Ref., pag. 167. 251) HERZFELD, Ann. Chem. 245, pag. 27. 252) HEFFTER, Ber. 22, pag. 1049. 253) O. LÖW, Berichte 23, pag. 865. 254) MEUNIER, Ber. 23 Ref., pag. 566; Compt. rend. 111, pag. 49. 255) MATEGCZECK, Zeitschr. d. Ver. 1875, pag. 873. 256) E. FISCHER u. SCHMIDMER, Ann. Chem. 172, pag. 156. 257) COURTONNE, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 258) CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 323; 1889, pag. 577. 259) WINTER, Ann. Chem. 240, pag. 322. 260) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2400. 261) EKENSTEIN, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 13, pag. 183, citirt nach 262. 262) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 263) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 264) GAUTIER, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 145. 264a) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 264b) Ber. 23 Ref., pag. 419. 265) E. FISCHER u. THIERFELDER, Ber. 27, pag. 2031; E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 266) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 267) SCHIFF, Ann. Chem. 244, pag. 19. 268) E. FISCHER u. JENNINGS, Ber. 27, pag. 1355. 269) HEFFTER, Ber. 22, pag. 1050. 270) HENRIOT u. RICHET, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 17; 11, pag. 37. 271) MEUNIER, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 44. 272) PETIT u. POLONOVSKI, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 125. 273) HENRIOT u. RICHET, Ber. 26 Ref., pag. 98. 274) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 22, pag. 1464. 275) FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 11, pag. 106; Ber. 25 Ref., pag. 911. 275a) TANRET, Compt. rend. 120, pag. 194; Bull. soc. chim. (3) 13, pag. 261. 276) SKRAUP, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 443; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389; Ber. 22 Ref., pag. 668. 277) KUENY, Zeitschr. für physiol. Chem. 14, pag. 330. 278) BIGINELLI, Gazz. chim. ital. 1889, pag. 215; Ber. 22 Ref., pag. 689. 279) BAISCH, Zeitschr. f. physiol. Chemie 19, pag. 339. 280) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 669. 281) JACOBI, Ann. Chem. 272, pag. 170. 282) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 283) STAHEL, Ber. 23 Ref., pag. 582; Ann. Chem. 258, pag. 242. 284) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 2631; 22, pag. 88. 285) E. FISCHER, Ber. 22, pag. 88. 286) WOLFF, Berichte 27, pag. 971; Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 437. 287) HERZFELD u. WOLFF, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 743. 288) THIELE, Ann. Chem. 270,

pag. 1. 289) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286. 290) JACOBI, Ber. 24, pag. 697. 291) GUIGNET, Ber. 22 Ref., pag. 687; Compt. rend. 109, pag. 528. 292) LINDO, Ber. 20 Ref., pag. 485. 293) MONNET, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 83. 294) IHL, Chemiker-Ztg. 1888, pag. 25. 295) WOHL, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 347. 296) CRISMER, Journ. Chem. Soc. Ref. 1889, pag. 446; Chem. Centralbl. 1888, pag. 1510; 1890, pag. 299; CURTMANN, Chem. Centralbl. 1890, pag. 290. 297) HOPPE-SEYLER, Ber. 25, Ref., pag. 691; Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 83. 298) ROSENBACH, Ber. 25 Ref., pag. 586. 299) E. FISCHER u. JENNINGS, Ber. 27, pag. 1355. 300) v. JAKSCH, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 377; das. noch einige Citate. 301) WEDENSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 122. 302) BAISCH, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 193. 303) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 229. 304) LUTHER, Methoden d. Unters. d. Harns auf Zucker, Berlin 1890, citirt nach 303. 305) S. Citat 279. 306) v. UDRANSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 355, 377. 307) LUTHER, Freiburger Dissert. 1890, citirt nach 309. 308) ROOS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 513. 309) TREUPEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 47. 309a) FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, pag. 770. 310) PREUSS u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 722. 311) BORNTRÄGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, pag. 600. 312) POLITIS, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 935. 313) CAUSSE, Bull. Soc. chim. (2) 50, pag. 625. 314) WEIN, Tabellen z. quant. Best. d. Zuckerarten, Stuttgart, 1888. 315) WEIN, DINGLER's polytechn. Journ. 279, pag. 281; das. nach Wochenschrift f. Brauerei 7, pag. 332. 316) PRAGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, pag. 520. 317) GAUD, Chemiker-Zeitg. 1894 Rep., pag. 234. 318) SOLDAINI, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 389; Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 933; 1890, pag. 792. 319) DEGENER u. SCHWEIZER, Zeitschr. d. Ver. 1886, pag. 190: STAMMER's Jahresber. 1886, pag. 101. 320) BODENBENDER u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 145. 321) STRIEGLER, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 773; 1890, pag. 964. 322) PREUSS, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 735. 323) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 179; STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 121. 324) OST, Ber. 23, pag. 1035, 3003; Zeitschrift für analyt. Chem. 1890, pag. 637. 325) SCHMÖGER, Ber. 24, pag. 3610. 326) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 239; 327) BUDDE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 326, woselbst mehrere Citate. 328) SCHÜTZ, Ber. 25, pag. 651. 329) ABELES, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 495. 330) BORNTRÄGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 340; Ber. 24 Ref., pag. 797. 331) VOGEL, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 449; Ber. 24 Ref., pag. 797. 332) E. SCHULZE, Chemiker-Zeit. 1894. pag. 527. 333) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 949. 333a) WINTERSTEIN, Ber. 27, pag. 3113. 333b) GILSON, La Cellule 1894, 11. H. Sep.-Abdr. 333c) HOPPE-SEYLER, Ber. 27, pag. 3329. 334) PUM, Ber. 24 Ref., pag. 901; Monatsh. f. Chem. 12, pag. 435. 335) KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 356. 336) BAUMANN, Ber. 19, pag. 3220. 337) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2618. 338) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 338a) E. FISCHER, Ber. 28, pag. 1145.

Fructose-Lävulose. 339) BRIOSI u. GIGLI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 19, pag. 352. 340) PASSERINI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 19, pag. 353. 341) BOURQUELOT, Ber. 26 Ref, pag. 492. 342) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 567; E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 343) KÜLZ, Zeitschr. f. Biolog. 27, pag. 228; Ber. 24 Ref., pag. 914. 344) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506; Ber. 24 Ref., pag. 402. 345) KULISCH, Landw. Jahrbücher 1890, pag. 109, 1892, pag. 875. 346) BEHREND, Beiträge z. Chem. d. Obstweines u. d. Obstes; Programm v. HOHENHEIM 1892, z. B. pag. 88. 347) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506; Ber. 27, pag 497. 348) HÖNIG, SCHUBERT, JESSER, Wien. Akad. Ber. 97, 2, pag. 534; Ber. 20 Ref., pag. 721; 21 Ref., pag. 663. 349) WOHL, Ber. 23, pag. 2107. 350) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 351) OST, Ber. 23, pag. 3006. 352) Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 328. 352a) SULZ, Chemiker-Zeitung, 1895, Rep., pag. 99. 353) Beiblatt zu WIED. Ann. 12, pag. 252. 354) JUNGFLEISCH und GRIMBERT, Compt. rend. 108, pag. 144. 355) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160; Ber. 24, pag. 2000. 356) OST, Ber. 24, pag. 1636. 357) KANNONIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 358) O'SULLIVAN, Ber. 25 Ref., pag. 674. 359) HERZFELD, WINTER, Ann. Chem. 244, pag. 288, 312. 360) GAYON u. DU-

BOURG, Compt. rend. 110, pag. 865. 361) LINDSSIER u. ROUX, Ber. 23 Ref., pag. 387. 362) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 363) KILIANI, Ber. 14, pag. 2530 Anm. 364) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. de trav. d. Pays-Bas, pag. 286. 365) JESSER, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1893, pag. 239, 661. 366) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 23, pag. 672. 367) KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 368) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 443. 369) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 370) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 313. 371) SELIWANOFF, Ber. 20, pag. 181. 372) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 373) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 374) HERZFELD u. DAMMÜLLER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 751. 375) WIECHMANN, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 327 u. 727. 375a) KÖNIG und KARSCH, Zeitschrift für analytische Chemie, 1895, peg. 1. 376) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 375, 389. 377) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 378) E. FISCHER, u. PASSMORE, Ber. 22, pag. 359; E. FISCHER, Ber. 21, pag. 989. 379) F. FISCHER u. TAFEL, Ber. 22, pag. 97. 380) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2566, 3388. 381) Ann. Chem. 243, pag. 334, 340. 382) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2574. 383) LÖW, Ber. 22, pag. 470. 384) v. KLOBUKOW, Ber. 23 Ref., pag. 137. 385) HAMMERSCHMIDT, Zeitschr. d. Ver. 1896, pag. 465. 386) WOHL u. KOLLREP, STAMMER's Jahresber. f. Zucker 1891, pag. 195, 218; 1892, pag. 252. 387) HERZFELD, TUMMELEY u. VIER, STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 227. 388) GAYON u. DUBOURG, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 479. 389) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 894. 390) Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 411. 391) FAJANS, Chemiker-Zeitg. 1893, pag. 1826. 392) HERZFELD u. PREUSS, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 699; 1889, pag. 714. 393) DEGENER u. SCHWEIZER, STAMMER's Jahresber. 1886, pag. 100. 394) BODENBENDER u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 138. 395) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1885, pag. 967.

Galactose. 396) MUNTZ, Ann. Chim. Phys. (6) 10, pag. 566. 397) NILSON, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 398) KÖHLER, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 29. 399) BAUER, Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 33, 215; Ber. 21 Ref., pag. 403, 621; STONE, Ber. 23, pag. 2574. 400) E. SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 227; Ber. 20, pag. 290, 1192 u. s. w. 401) MAXWELL, Ber. 22 Ref., pag. 36; 23 Ref., pag. 530; Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 402) v. LIPPMANN, Ber. 23, pag. 3564. 403) v. PLANTA u. E. SCHULZE, Ber. 23, pag. 1692; 24, pag. 2705. 404) KILIANI, Ber. 23, pag. 1555. 405) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 935. 406) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 209. 407) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 1890, 1, pag. 57; Ber. 23 Ref., pag. 251. 408) OST, Ber. 23, pag. 3003. 409) TOLLENS u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 410) MUNTZ, Compt. rend. 94, pag. 454. 411) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 826. 412) E. SCHULZE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 236. 413) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 414) BOURQUELOT, Compt. rend. 106, pag. 283. 415) TOLLENS u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 416) VOIT, Zeitschr. f. Biolog. 29, pag. 149. 417) CREMER, Zeitschr. f. Biolog. 31, Sep.-Abdr. pag. 7. 418) KILIANI, Ber. 21, pag. 915; 22, pag. 521. 419) MAQUENNE, Compt. rend. 106, pag. 286. 419a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3206. 420) GIRARD, Compt. rend. 109, pag. 528; Ber. 22 Ref., pag. 687. 421) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 22, pag. 2207. 422) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 423) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 424) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 668. 425) PANORMOW, Ber. 23 Ref., pag. 971. 426) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1260. 427) JACOBI, Ann. Chem. 272, pag. 170. 428) STAHEL, Ber. 23 Ref., pag. 582. Ann. Chem. 258, pag. 242. 429) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385 Anm. 430) JACOBI, Ber. 24, pag. 696. 431) SOROKIN, Bull. Soc. chim. (2) 50, pag. 305; Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 291. 432) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3116. 433) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286. 434) STEIGER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, pag. 444.

Mannose. Gulose. Talose. 435) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 832. 436) E. FISCHER, u. HIRSCHBERGER, Ber. 21, pag. 1806; 22, pag. 365, 1155 u. 3218. 437) REISS, Ber. 22, pag. 609; Landw. Jahrb. 1889, pag. 711. 438) GANS u. TOLLENS, Ber. 21, pag. 2150; Ann. Chem. 249, pag. 256. 439) LINDSEY u. TOLLENS, Ann. Chem. 267, pag. 341. 440) KROMER, s. v. LIPPMANN's, Ber. Deutsche Zuckerindustrie 1893, pag. 1211. 441) FISCHER u. HIRSCHBERGER, Berichte 22, pag. 365. 441a) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 23.

442) Dieselben, Ber. 22, pag. 3218. 443) CREMER, Zeitschr. f. Biolog. 29, pag. 525. 444) JACKSON u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 422. 445) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, Sep.-Abdr., pag. 7. 446) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 1155. 447) E. FISCHER Ber. 23, pag. 384. 448) STAHEL, Ann. Chem. 258, pag. 246. 449) JACOBI, Ber 24, pag. 696. 450) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 451) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370. 452) E. FISCHER u. SMITH, Ann. Chem. 272, pag. 182. 453) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 521. 454) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 24, pag. 528. 454a) E. FISCHER u. CURTIUS, Ber. 25, pag. 1029. 455) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 3625; 27, pag. 1524.

Sorbose. Rhamnose. Fucose, Chinovose, Rhamnohexose. 456) FREUND, Ber. 24 Ref., pag. 151; Monatsh. f. Chem. 11, pag. 560; Wien. Akad. Ber. 99, 2 (1890), Sep.-Abdr. 457) VINCENT und DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 567. 458) KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. 21, pag. 3276. 459) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1844. 460) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 827. 461) SCHUNCK, Journ. chem. Soc. 1888, pag. 267. 462) SCHWABE, Chemiker-Ztg. 12 Rep., pag. 229. 463) SCHMIDT, Ber. 19, pag. 1734. 464) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ann. Chem. 277, pag. 261. 465) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1091; 21, pag. 2173. 466) MAQUENNE, Compt. rend. 109, pag. 603. 467) JACOBI, Würzb. Dissert. Ann. Chem. 272, pag. 170. 468) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 62. 469) SULE, Ber. 27, pag. 594. 470) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657. 471) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102. 472) RAYMAN, Ber. 21, pag. 2046. 473) WIL u. PETERS, Ber. 22, pag. 1697. 474) Dieselben, Ber. 21, pag. 1815. 475) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657, 2173; 23, pag. 936, 3104. 476) Dieselben, Ber. 20, pag. 2574. 477) Dieselben, Ber. 20, pag. 1091. 478) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 96. 479) STAHEL, Ann. Chem. 258, pag. 247. 480) RAYMAN u. CHODOUNSKY, Ber. 22, pag. 304. 481) RAYMAN u. POHL, Ber. 22, pag. 3247. 482) JACOBI, Ber. 24, pag. 696. 483) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2400. 484) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 485) MAQUENNE, Compt. rend. 109, pag. 571, 601. 486) GÜNTHER u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 86, 91; Ber. 23, pag. 1753, 2585 487) BIELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 258, pag. 110. 488) E. FISCHER u. LIEBERMANN, Ber. 27, pag. 2415. 489) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102.

Heptosen, Octosen, Nonosen. 490) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 72. 491) Citat 490, pag. 106. 492) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 493) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 2226. 494) FISCHER u. SMITH Ann. Chem. 272, pag. 182. 495) E. FISCHER u. BEHRINGER, Ber. 23, pag. 936. 495a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3206 Anm. 496) KILIANI, Archiv d. Pharm. 230, pag. 250. 497) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102. 498) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 95, 106. 499) E. FISCHER und PASSMORE, Ber. 23, pag. 2234. 500) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 104. 501) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 2237.

Rohrzucker. 502) E. v. LIPPMANN, Die Geschichte des Zuckers, seine Darstellung und Verwendung, Leipzig 1890. 503) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2405. 504) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrbücher 1885, pag. 909. 505) MORAWSKI u. STINGL, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 82; Ber. 20, Ref., pag. 266. 506) BURCKHARD, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 17, pag. 206. 507) WINTER, Ber. d. Vers.-Stat. f. Zuckerrohr in West-Java, Dresden 1890, pag. 26. 508) v. ASBOTH, Chemiker-Ztg. 12, pag. 53; Ber. 21 Ref., pag. 298. 509) LADD, Ber. 21 Ref., pag. 264. 510) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 641. 511) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 286. 512) NIEDERSTADT, Chemiker-Ztg. 1891 Rep., pag. 218. 513) PARSONS, Journ. Chem. Soc. 56, pag. 434. 514) BEHREND, Beiträge z. Chem. d. Obstweins und des Obstes, Stuttgart 1892, pag. 96, 102. 515) KAYSER, Landw. Vers.-Stat. 29, pag. 461. 516) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 604. 517) KULISCH, Landw. Jahrbücher 1890, pag. 109. 518) STONE, Agricult. Science 3, pag. 257. 519) E. SCHULZE, Landw. Vers.-Stat. 34, pag. 403, 408, 410. 520) KULISCH, Landw. Jahrbücher 1892, pag. 427. 521) v. PLANTA, Landw. Vers.-Stat. 32, pag. 215. 522) KAYSER, Landw. Vers.-Stat. 29, pag. 46. 523) WASHBURN u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 156. 524) MARCACCI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1890, pag. 352. 525) STONE, Ber. 23, pag. 1406. 526) EWELL u. WILEY, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 527) MAXWELL, Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 528) STONE u. TEST, Amer. chem.

Journ. 15, pag. 660. 529) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 62; s. hier noch weitere Angabe über Rohrzucker-Vorkommen. 530) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 531) MERCK, Ber. 24 Ref., pag. 647. 532) s. Oesterr. Zuckerzeitschr. 1892, pag. 1031. 533) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 534) WILEY, Bull. Nr. 4 of the Chem. Soc. of Washington. 535) BERSCH, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1893, pag. 43, 865. 536) z. B. YARYAN's Apparat, s. a. C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 46. 537) v. LIPPMANN, Oester. Zuckerzeitschr. 1889, pag. 760. 538) SOXHLET, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1773; Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 969. 539) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 540) AULARD, STAMMER's Jahresber. 1892, pag. 138. 541) NUGUES, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 448. 542) WULFF, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 226, 1076. 543) BOCK, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 965. 544) KARCZ, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1894, pag. 21. 545) PIEPER, Ber. 25 Ref., pag. 249. 546) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 52, pag. 147. 547) AULARD, Zeitschr. d. Ver. 1891. pag. 829. 548) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 181. 549) SCHEIBLER, Ber. 23 Ref.. pag. 486; Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 25, pag. 37. 550) SCHEIBLER, l. c. pag. 185. 551) DUPONT, Agenda du fabricant de sucre. 552) PÉRIER, Chem. Centralbl. 1889, pag. 123. 553) LANDOLT, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 29. 554) NASINI u. VILLAVECCHIA, Oester. Zucker-Zeitschr. 1892, pag. 58; Gazetta chimica 22, 1, pag. 97; Ber. 25 Ref., pag. 442. 555) PRIBRAM, Ber. 20, pag. 1849. 556) ANDREWS, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 20. 557) TARNSTEINER, Ber. 23, pag. 3570. 558) HERLES, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 985. 559) SABANEJEFF u. ANTUSCHEWITZ, Ber. 26 Ref., pag. 367. 560) CROSS, BEVAN u. ISAAKS, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 561) MYLIUS, Ber. 21 Ref., pag. 33. 562) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 233. 563) GÜNTHER, Götting. Dissert. 1895, pag. 20. 564) DE CHALMOT, Amer. Chem. Journ. 15, pag. 28. 565) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 566) BEYTHIEN, PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 255, pag. 224. 567) E. FISCHER u. LAYCOCK, Ber. 22, pag. 101. 568) MAUMENÉ, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 57. 569) ECKLEBEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 817. 570) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 745. 571) DONATH, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 700. 572) BORDT, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 703. 572a) v. LIPPMANN, Ber. 27, pag. 3408. 572b) MAUMENÉ, Compt. rend. 120, pag. 783. 573) KABLUKOFF u. ZACCONI, Ber. 25 Ref., pag. 499. 574) PRINSEN, GEERLIG's Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 297. 575) GUBBE, Zeitschr. d. Ver. 1884, pag. 1345. 576) WOHL, Ber. 23, pag. 2087; WOHL u. KOLLREP, Ber. 25 Ref., pag. 144. 577) OST, Ber. 24, pag. 1636. 577a) TREVOR, Ber. 25 Ref.. pag. 847. 577b) BRÄUTIGAM u. HAUER, Ber. 25 Ref., pag. 863. 578) BISHOP, Monit. scientif. (4) 2, pag. 641; Ber. 22 Ref., pag. 110. 579) HERZFELD u. PAETOW, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 678. 580) SCHACHTRUPP u. SPUNT, Pharm. Centralh. 34, pag. 148. 581) WEHMER, Landw. Vers.-Stat. 40, pag. 470. 582) PECHT, Chem. Centralbl. 1889, pag. 509. 583) STROMEYER, Arch. d. Pharm. (3) 25, pag. 229. 584) ZUNTZ, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 64. 585) HARLEY, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 274, 873. 586) OLLIVER, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 1394. 586a) v. WERTHER, Diss., Halle 1886. 586b) F. LEHMANN, Journ. f. Landw. 1887, pag. 113. 587) O'SULLIVAN, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 222; O'SULLIVAN u. THOMPSON, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 834. 587a) E. FISCHER und LINDNER, Ber. 28, pag. 984. 588) HENNINGER und SANSON, Ber. 21 Ref., pag. 186. 589) SCHARDINGER, Ber. 24 Ref., pag. 150; Monatsh. für Chem. 11, pag. 545. 590) MARCANO, Ber. 22 Ref., pag. 401. 591) LIESENBERG und ZOPF, Chem. Centralblatt 1893, 1, pag. 104. 592) TAMMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 271. 593) STROMEYER, Arch. d. Pharm. (3) 25, pag. 229. 594) ZSCHEYE u. MANN, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 968. 595) PETIT, Bull. soc. chim. (3) 9, pag. 558. 596) STONE, Amer. chem. Soc. 16, Nr. 11. 597) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 385. 598) ATHENSTÄDT, Ber. 23, pag. 517. 599) EVERS, Ber. 27, pag. 474. 600) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 668; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389. 601) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 602) KUENY, Ber. 24 Ref., pag. 578; Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 603) SCHIFF, Ann. Chem. 244, pag. 19. 604) SCHWARTZKOPF, Ber. 25 Ref., pag. 710. 694) MÜLLER u. OHLMER, Deutsche Zucker-Ind. 1892, pag. 419. 606) LINDO, Monit. scientif. 1887, pag. 1087. 607) NEITZEL, Deutsche Zucker-Ind. 19, pag. 441; Zeitschr. d. Ver. 1894, 6, pag. 22. 608) MONNET, Bull. Soc.

chim. (3) 1, pag. 83. 609) BATTUT, WEISBERG u. A., s. STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 115. 610) LANDOLT, STAMMER's Jahresber. 1891, pag. 155. 611) Anlage c., Berlin 1892, pag. 34. 612) E. BAUER, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 1066; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1892, pag. 711. 613) HERZFELD, STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 117. 614) LANDOLT u. RATHGERN, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 51. 615) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 666. 616) WOLFF, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1886, pag. 31. 617) HERLES, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 980. 618) GUBBE, Zeitschr. d. Ver. 1884, pag. 1345. 619) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 203. 620) HERZFELD u. KRONE, Zeitschr. d. Ver. 1851, pag. 688. 621) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 195. 622) CREYDT, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 179. 623) GERARD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 735. 624) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 625) PREUSS u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 722. 626) RATHGEN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, pag. 433. 627) BISHOP, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 1054. 628) WILEY, in Foods and Food adulterants, 6. Thl. Sugar etc., pag. 741. 629) LINDET, Compt. rend. 109, pag. 115; Ber. 22, pag. 607. 630) O'SULLIVAN u. TOMPSON, Ber. 24, Ref. pag. 676. 630a) FRÜHLING u. SCHULZ, Anleitung, 1. Aufl., pag. 80. 630b) KARCZ, Oest. Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1894, pag. 21, 557. 630c) STROHMER u. STIFT, Oest. Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr., pag. 18. 630d) WICHELHAUS, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1, pag. 177. 631) HERZFELD, PREUSS u. GERKEN, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 714. 632) TOLLENS u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 633) JODLBAUER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 308. 634) FROLDA, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 229. 635) SLASSKY, Deutsche Zuckerind. 1893, pag. 1662. 626) HENNIES, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 1010. 637) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 380; Deutsche Zuckerind. 1889, pag. 1589. 638) KROEKER, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 322

Milchzucker. 639) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 2631. 640) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2405. 641) PAPPEL u. RICHMOND, Ber. 23 Ref., pag. 662; Journ. Chem. Soc. 57, pag. 754. 642) DENIGÈS, Journ. Pharm. Chim. (5) 27, pag. 413. 643) MUNTZ, Ann. chim. phys. (6) 10, pag. 566. 644) C. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 257. 645) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, Sep.-Abdr., pag. 2. 646) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286. 647) JONES, Chem. Centralbl. 1889, pag. 30. 648) OST, Ber. 23, pag. 3006. 649) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 650) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 651) E. FISCHER u. MEYER. Ber. 22, pag. 361. 652) E. FISCHER u. REINBRECHT, Ann. Chem. 272, pag. 197. 653) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 654) SCHMÖGER, Ber. 24, pag. 1452. 655) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389; Ber. 22 Ref., pag. 668; s. a. KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 656) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 657) BOURQUELOT u. TROISIER, Ber. 24 Ref., pag. 163. 658) VOIT, Ber. 25 Ref., pag. 914. 659) DENIGÈS u. BONNANT, Journ. Pharm. Chem. (5) 17, pag. 363, 411. 660) KNOWLES u. WILSON, Ber. 24 Ref., pag. 535; Chem. News. 63, pag. 191. 661) VIETH, Chem. Centralbl. 1888, pag. 690. 662) SCHMÖGER, Ber. 24. pag. 3610. 663) MONNET, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 83.

Maltose. Isomaltose bis Cellulosin. 664) REINKE, Zeitschr. f. Spiritus-Ind. 16, pag. 18. 665) EFFRONT, Moniteur scientif. 1890 Sep.-Abdr., pag. 13; Bull. Soc. chim. (3) 4, pag. 337; s. a. MÄRCKER, Das Flusssäureverfahren in der Spiritusfabrikation. Berlin 1891. 666) LINDET, Compt. rend. 108, pag. 453; Ber. 22 Ref., pag. 254. 667) BOURQUELOT, Ber. 20, Ref., pag. 292. 668) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 668a) LINTNER u. KRÖBER, Ber. 28, pag. 1050. 669) GRIMAUX u. LEFÈVRE, Bull. Soc. chim. (2) 46, pag. 250. 670) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3688. 671) LOBRY DE BRUYN u. VAN LEENTS, Rec. d. trav. d. Pays.-Bas. 13, pag. 218. 671a) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 234. 672) LINOSSIER u. ROUX, Ber. 23 Ref., pag. 387. 673) AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem. 12, pag. 558. 674) E. FISCHER u. MEYER, Ber. 22, pag. 1941. 675) E. FISCRER u. REINBRECHT, Ann. Chem. 272, pag. 197. 675a) LING u. BAKER, Chem.-Ztg. 1895, No. 12. 676) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 669; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389. 677) KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 678) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 679) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 680) EVERS, Ber. 27, pag. 474. 681) SCHEIBLER u. MITTELMEYER, Ber. 23, pag. 3060; 24, pag. 301. 682) KÜLZ u. VOGEL, Zeitschr. f. Biol. 23, Sep.-Abdr., pag. 108. 683) LINTNER, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1893, pag. 6, citirt nach 684. 684) LINTNER u. DÜLL, Zeitschr.

f. angew. Chem. 1892, pag. 262; Ber. 26, pag. 2533. 685) LINTNER, Centralbl. f. Agric.-Chem. 23, pag. 213. 686) BAU, Chem.-Ztg. 1893, No. 29, pag. 499. 686a) LINTNER, Chem. Centralbl. 1895, 1, pag. 271; Ber. 28, pag. 1019. 687) MICHAUD u. TRISTAN, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 2; American. Chem. 14, pag. 548. 687a) STONE u. LOTZ, Amer. chem. journ. 17, No. 5, Sep.-Abdr. 688) BÖNING, Dorpater Dissert. (med.) 1888. 689) BOURQUELOT, Ber. 23 Ref., pag. 732; Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 788; Compt. rend. 108, pag. 568; 111, pag. 534, 578. 690) BOURQUELOT, Ber. 22 Ref., pag. 296. 691) MAQUENNE, Ber. 24, pag. 555. 692) BOURQUELOT, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 353. 693) WINTERSTEIN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 70. 694) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118; 23, pag. 1438. 695) BAU, Chem.-Ztg. 1894, pag. 1794. 696) ALEKHIN, Ber. 22 Ref., pag. 759. 697) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 723. 697a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2488. 698) VILLIERS, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 470.

Raffinose. Melezitose, Stachyose. 699) DE VRIES, Compt. rend. 106, pag. 751. 700) TOLLENS u. F. MAYER, Ber. 21, pag. 1566. 701) BROWN u. MORRIS, Chem. Centralbl. 1888, pag. 891. 702) SCHEIBLER, Ber. 22, pag. 3121. 703) v. LIPPMANN, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 1232. 704) DELTOUR, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 1054. 705) BEYTHIEN, PARCUS u. TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 917. 706) HERZFELD, D. Zuckerind. 14, pag. 202. 707) CECH, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1889, pag. 26. 708) PASSMORE, Ber. 24 Ref., pag. 401. 709) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 710) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 711) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 712) LINDET, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 413, 682. 713) WEISBERG, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 225. 714) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 715) KANONNIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 716) BERTHELOT u. MATIGNON, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 409. 717) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2872. 718) HERZFELD, STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 135. 719) KOYDL, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag, 309. 720) GANS u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 223. 721) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308. 722) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118. 723) LINDET, Ber. 22 Ref., pag. 823. 724) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 720. 725) BERTHELOT, Compt. rend. 108, pag. 548. 726) LOISEAU, Compt. rend. 109, pag. 614. 727) BAU, Chem.-Ztg. 1894, pag. 1794. 728) BEYTHIEN und TOLLENS, Ann. Chem. 255, pag. 195. 729) BURCKHARDT, Chem.-Ztg. 1888, pag. 39. 730) LINDET, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 413. 731) TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 748. 732) PFEIFFER u. LANGEN, Ber. 21 Ref., pag. 158. 733) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 23, pag. 1438. 734) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 735) GUNNING, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, pag. 45. 736) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2872. 737) WORTMANN, STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 178. 738) ALEKHIN, Bull. Soc. chim. (2) 46, pag, 824; Ber. 22 Ref., pag. 759; Ann. chim. phys. (6) 18, pag. 532. 739) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 612, 723. 740) v. RAUMER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, pag. 397. 741) E. SCHULZE u. v. PLANTA, Landw. Vers. Stat. 35, pag. 473; Ber. 23, pag. 1692; 24, pag. 2705.

Pentosane. 742) STEIGER u. E. SCHULZE, Ber. 23, pag. 3110. 743) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. 1890, pag. 59; Ber. 23 Ref., pag. 244. 744) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304, s. daselbst mehr. Citate. 745) FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 405. 746) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 289. 746a) LÖW, ISHII, TSUJI u. OKAMURA, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 433. 747) LINK u. VOSWINKEL, Pharm. Centralh. 1893, pag. 253; Ber. 24, pag. 2285 Anm. 748) GÜNTHER u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583. 749) COUNCLER, Chem.-Ztg. 1892, pag. 1719. 749a) BADER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 55, 78. 750) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 21, 276. 750a) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 16, pag. 218, 229. 750b) STIFT, Oesterr. Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr., pag. 13. 751) E. SCHULZE, Ber. 24, pag. 2277. 752) STONE, Ber. 25, pag. 563.

Stärke. 753) BROWN u. HERON, Ber. 24 Ref., pag. 723. 754) WILEY, Botanical Gazetta 14, pag. 71. 755) MACH u. PORTELE, Landw. Vers.-Stat. 41, pag. 283. 757) SAPOSCHNIKOFF, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 371. 758) BOKORNY, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 292. 759) BOKORNY, Centralbl. 1891, Chem. 2, pag. 120. 760) BÖHM, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 526. 761) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 63, pag. 604. 761a) HANEMANN, Chem.-Ztg. 1895, pag. 921.

762) HANAUSEK, Chem.-Ztg. 1894, pag 609. 763) MYLIUS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, pag. 332. 763a) BRÖSSLER, DINGL. polyt. Journ. 295, pag. 37. 764) RODEWALD, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 201. 765) GASTINE, Bull. Soc. chim. (2) 50, pag. 172. 766) LINTNER, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 625; 1890, 1, pag. 500. 767) WITTMACK, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, pag. 294. 768) MEUSEL, Quellkraft d. Rhodanate, Gera 1886, pag. 10. 769) ZULKOWSKY, Ber. 23, pag. 3295. 770) LINTNER, Ber. 23 Ref., pag. 701; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, pag. 546. 771) v. ASBOTH, Chem.-Ztg. 16, pag. 1517, 1560. 772) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 773) PETIT, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 164; Compt. rend. 114, pag. 1375. 774) WOHL, Ber. 23, pag. 2101. 775) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 24, pag. 301. 776) BERGÉ, Ber. 22 Ref., pag. 616. 777) KOPP, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 422. 778) FLOURENS, Ber. 23 Ref., pag. 461; Compt. rend. 110, pag. 1204. 779) LINTNER u. DÜLL, Briefl. Mittheil. 779a) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 1895, 1, pag. 309. 780) BAGINSKY, Ber. 23 Ref., pag. 27. 781) VILLIERS, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 470; Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 830. 782) STUTZER u. ISBERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 73. 783) KELLNER, MORI u. NAGASKA, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 297. 784) Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 43. 785) BÉCHAMP, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 753. 786) EBSTEIN u. C. SCHULZE, Arch. f. pathol. Anat. 134, pag. 475. 787) REICHLER, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 286. 788) LINTNER u. ECKHARDT, Journ. f. pr. Chem. 41, pag. 91. 789) LINTNER u. DÜLL, Ber. 26, pag. 2533. 790) SCHIFFERER, Baseler Dissert., pag. 33, 37. 791) LINTNER, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 740. 792) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 26, pag. 2930. 793) BROWN u. MORRIS, Ber. 22 Ref., pag. 740; 24 Ref., pag. 723. 794) KUENY, Ber. 24 Ref., pag. 579. 794a) MITTELMEIER, Mittheil. d. Vers.-Stat. f. Brauerei in Wien, 1895, 7. H., Sep.-Abdr. 795) HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 137. 796) EFFRONT, Bull. Soc. chim. (3) 4, pag. 337; 5, pag. 149 etc.; Ber. 24 Ref., z. B. pag. 190; Moniteur scientif. 1890, Sep.-Abdr., pag. 30. 797) MÄRCKER, Das Flusssäure-Verfahren in der Spiritusfabrikation, Berlin 1881, z. B. pag. 97. 798) SOXHLET. 799) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 23, pag. 3060. 800) MÖRNER u. SJOQVIST, s. HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 147. 800a) SOSKIN, Kritische Geschichte v. d. Lehre v. d. Fettbildung. Journ. f. Landwirtsch. 1894, pag. 157. 800b) G. KÜHN u. KELLNER, Landw. Vers.-Stat. 44, pag. 257, 559. 801) ROBERTS, Journ. Chem. Soc. 66, pag. 398. 802) STOCKS, Chem. News 1888, pag. 183. 803) SEYFERT, Ber. 21 Ref., pag. 298. 804) ROUVIER, Ber. 25 Ref., pag. 110, 501, 724; 26 Ref., pag. 816. 805) LINTNER, Ber. 21 Ref., pag. 454. 806) GUIGNET, Ber. 28 Ref., pag. 687. 807) Ber. 25 Ref., pag. 240. 808) MÄRCKER, Spiritusfabrikation, 5. Aufl., pag. 77. 809) STONE, Amer. chem. Soc. 16, Nr. 11, Sep.-Abdr. 810) HÖNIG, Ber. 23 Ref., pag. 710; Chem.-Ztg. 14, pag. 868, 902. 811) LECLERC, Ann. de la Science agronomique 1889, 1, pag. 455; Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 124. 812) BAUDRY, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 339, 509. 813) SAARE, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 639. 814) DELTOUR, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 590. 814a) KÜSTER, Ann. Chem. 283, pag. 360; Ber. 28, pag. 783. 814b) MYLIUS, Ber. 28, pag. 385. 815) GUICHARD, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 554. 816) SCHREIB, Ber. 22 Ref., pag. 36. 817) v. ASBOTH, Chem.-Ztg. 12, pag. 693; 13, pag. 591. 818) LINTNER, Chem. Centralbl. 1888, pag. 778. 819) MONHEIM, Chem. Centralbl. 1888, pag. 425. 820) v. MILKOWSKI, Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, pag. 134. 821) SPENCE, Chem.-Ztg. 1888 Ref., pag. 79.

Glycogen. Gummi aus Hefe. Dextran. Paradextran. 822) HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 137, 144. 823) s. Citat 822. 824) CRAMER, Zeitschr. f. Biol. 24, pag. 67. 825) KEMMERICH, Centralbl. f. Agr.-Chem. 23, pag. 176. 826) DEMANT, Zeitscht. f. physiol. Chem. 11, pag. 142. 827) GIRARD, PFLÜGER's Archiv 41, pag. 294. 828) SAAKE, Zeitschr. f. Biol. 29, pag. 428. 829) BORUTTAU, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, pag. 513. 830) KÜLZ, Zeitschr. f. Biol. 22, pag. 191, Festschr. MARBURG, daselbst viele Citate. 830a) KAUFMANN, Compt. rend. 120, pag. 567. 831) LAURENT, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1891, pag. 358. 832) CREMER, Münchener Mediz. Wochenschr. 1893, No. 26, Sep.-Abdr. 833) KÜLZ, Festschr. (cf. Cit. 830), pag. 27. 834) C. VOIT, Ber. 25 Ref., pag. 914; Zeitschr. f. Biol. 25, pag. 543; 28, pag. 244. 835) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 29, pag 484, Sep.-Abdr., pag. 19. 836) MINKOWSKI, Arch. f. exp. Path. u. Anat. 31, pag. 158. 837) F. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 353; 29, pag. 146.

838) CREMER, Habilitationsschr. München 1893, pag. 62; Münchener Ges. f. Morphol. u. Physiol. 1893, H. 1. 839) FRENTZEL, Chem.-Ztg. 1894, Rep., pag. 105. 840) KÜLZ, Festschr. (cf. Cit. 830), pag. 33, 35. 841) NEBELTHAU, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 138. 842) SABANEJEFF, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, pag. 192. 843) FRÄNKEL, PFLÜGER's Archiv 24, pag. 88. 844) PANORMOW, Ber. 24, Ref., pag. 971. 845) KÜLZ u. VOGEL, Zeitschr. f. Biol. 23, pag. 100, 108. 846) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, pag. 181. 847) EBSTEIN u. C. SCHULZE, Archiv f. pathol. Anat. 134, pag. 475. SCHIERBECK, Skandin. Arch. f. Physiol. citirt nach EBSTEIN u. SCHULZE. 848) KOCH u. HOSÄUS, Centralbl. f. Bacteriol. 16, pag. 145. 849) KRAMER, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 467. 850) WEGNER, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 789. 851) HESSENLAND, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 671. 852) SALKOWSKI, Ber. 27, pag. 497; SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506. 853) DÄUMICHEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 701. 854) WINTERSTEIN, Ber. 26, pag. 3098. 854a) WINTERSTEIN, Ber. 28, pag. 385. 854b) CHAMPION, Compt. rend. 75, pag. 1526. 854c) PELLET, s. Cit. 854 b. 854 d) HUSEMANN, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 285.

Lävulan. Inulin. Lävosin. Lävulin bis Sinistrin. 855) WOHL, Ber. 23, pag. 2094. 856) v. LIPPMANN, Ber. 25, pag. 3216. 857) BROWN u. MORRIS, Ber. 24 Ref., pag. 723. 857a) DÜLL u. LINTNER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 166. 858) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 200, 227. 859) C. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 257 Anm. 860) BÉCHAMP, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 213. 861) GREEN, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1890, pag. 716. 862) TANRET, Compt. rend. 117, pag. 50. 863) TANRET, Compt. rend. 112, pag. 293. 864) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 65. 864a) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 3525. 865) EKSTRAND u. JOHANSON, Ber. 20, pag. 3310; 21, pag. 594. 866) EKSTRAND u. MAUZELIUS, Ber. 23 Ref., pag. 65. 867) KELLER, Dissert. Münster 1894.

Galactan. Mannan. Pflanzenschleim. Pectinstoffe. Gummistoffe. 868) E. SCHULZE, Landw. Vers. Stat. 41, pag. 207; Ber. 25, pag. 2213. 869) E. SCHULZE, STEIGER u. MAXWELL, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 269. 870) MAXWELL, Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 871) MAXWELL, Amer. chem. Journ. 12, No. 1, Sep.-Abdr. 872) WINTERSTEIN, Ber. 25, pag. 1237. 873) REISS, Landw. Jahresber. 1889, pag. 711; Ber. 22, pag. 609. 874) GANS u. TOLLENS, Ber. 21, pag. 2150; Ann. chem. 249, pag. 256. 875) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 365. 876) E. SCHULZE, Ber. 23, pag. 2579. 877) E. SCHULZE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 422. 878) VOSWINKEL, Chem. Centralbl. 1891, 2, pag. 766. 879) v. RAUMER, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 21. 880) POHL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 150. 881) HEINRICHER, Chem.-Ztg. 1889, Rep., pag. 61. 882) MANGIN, Compt. rend. 107, pag. 144; 109, pag. 579. 883) TROMP DE HAAS, Göttinger Diss. 1894. 884) REGNAULT, Arch. d. Pharm. 17, pag. 63, das. nach Journ. de Pharm. 24, pag. 401. 885) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 886) R. W, BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 367. 887) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 681. 888) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 671. 889) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 785. 890) WOHL u. NISSEN, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 924. 891) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 295, 667. 892) WEISBERG, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 25. 892a) ANDRLIK, Chem. Centralbl. 1895, 1, pag. 833. 893) BAUER, Ber. 26, pag. 498. 894) BAUER, Ber. 26, pag. 1015; Landw. Vers.-Stat. 41, pag. 477. 895) HELLRIEGEL u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 771. 895a) BERTRAND u. MALLÈVRE, Bull. soc. chim. (3) 13, pag. 77, 252. 895b) MANGIN, Compt. rend. 115, pag. 260. 896) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 1029.

Cellulose, Oxycellulose, Lignin, Huminstoffe. 896a) E. SCHULZE, z. B. Zeitschr. f. phys. Chem 16, pag. 423, 428; E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, ebendas. 16, pag. 434. 896b) GILSON, la Cellule 9, 2. H. 896c) E. SCHULZE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 64. 896d) CROSS u. BEVAN, Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants. Lond. 1895. 897) S. über Natron- u. Sulfit-Cellulose: HOFMANN, Handb. d. Papierfabrikation; HOYER, die Fabrikation des Papiers; SCHUBERT, die Cellulose-Fabrikation. Berlin 1892. 898) BENEDICT u. BAMBERGER, Wien Akad. Ber. 99, 2b pag. 295. 899) GÜNTHER, DE CHALMOT u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583. 900) FLINT u. TOLLENS, Landv. Vers.-Stat. 42, pag. 402. 901) WINTERSTEIN, Ber. 26, pag. 362. Zeitschr. f. psysiol. Chem. 18, pag. 43. 902) SCHÜTZE, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 588. 902a) HOPPE-SEYLER, Ber. 27, pag. 3329.

903) AMBRONN, Fortsch. d. Thierchem. citirt nach 901. 904) DREYFUSS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 358. 905) WINTERSTEIN, Ber. d. D. bot. Ges. 1893, pag. 441. 906) TSCHRCH, citirt nach 905. 907) GILSON, la Cellule 1894, 11, 1. H. Sep.-Abdr. 908) GILSON, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 1109. 909) WINTERSTEIN, Ber. 27, pag. 3113. 910) GILSON, la Cellule 9, 2. H. Sep.-Abdr. 911) WINTERSTEIN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 391. 912) GUICHARD, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 554. 913) TAUSS, DINGLER's polytechn. Journ. 273, pag. 276. 914) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 66. 915) HOPPE-SEYLER, ebendas. pag. 77. 916) HOFFMEISTER, Landw. Jahrb. 17, pag. 248, Ber. 26 Ref. pag. 497. 917) s. z. B. HOFFMEISTER, Chemiker-Zeit. 1888, pag. 1263; CROSS u. BEVAN, Chem.-Zeit. 1890, Rep. pag. 58. 918) TAUSS, Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 187. 919) CROSS u. BEVAN, Chem. News 63, pag. 66, Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 534. 920) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, Ref. pag. 2520. 921) HOFFMEISTER, Landw. Jahrbücher 1889, pag. 774. 922) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 503. 923) BROWN, Ber. 25 Ref., pag. 688, Bull. Soc. chim. (3) 10, pag. 335. 924) KALLIVODA v. FALKENSTEIN u. BÖHM, Ber. 26 Ref. pag. 958. 925) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 18, pag. 614; 19, pag. 748. 926) STERN, Chemiker-Zeit. 1894, pag. 1853. 627) WILL, Ber. 24, pag. 400. 928) HADOW, Journ. Chem. Soc. 7, pag. 210. 929) NASTVOGEL, Ann. Chem. 248, pag. 85. 930) F. FISCHER's Handb. d. chem. Technologie, Leipzig 1893, pag. 554. 931) s. 930, ferner SANFORD, Monit. scient. 1894, pag. 217. 932) VOSWINKEL, Chemiker-Zeit. 1894, pag. 612. 933) VINCENT in WURTZ' Diction. de Chim. 2. Suppl., pag. 1028; s. a. BÖCKMANN, das Celluloid. Wien 1894. Chem.-Zeit. 1894, pag. 1112. 934) STOCKLER, Chemiker-Zeit. 1888, pag. 1730. 935) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 1; Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 790; 1890, 1, pag. 21; 1892, 1, pag. 433; Ber. 25 Ref., pag. 432. 936) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1941; 14, pag. 1290. 937) CROSS u. BEVAN, Ber. 25 Ref., pag. 432; 26, pag. 1090. 938) CROSS u. BEVAN, Ber. 26 Ref., pag. 378. 939) PEARS, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 401. 940) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 837, Ber. 26, pag. 1090. 941) CROSS u. BEVAN, Ber. 26, Ref., pag. 988. 942) CROSS u. BEVAN, Chemiker-Zeit. 1893, pag. 673. 943) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 199; Chem. News 58, pag. 215. 944) LIFSCHÜTZ, Ber. 24, pag. 1186; 25 Ref., pag. 921. 945) HOFFMEISTER, Landw. Jahrbücher 17, pag. 239. 946) PFEIFFER, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1889. 946a) CROSS u. BEVAN, Journ. chem. soc. 55, pag. 199; Chem. News 58, pag. 215. 947) LANGE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 283, 328. 948) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag 70. 949) SCHRÖDER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag. 172; Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 682. 949a) BADER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 856. 950) WATTENBERG, Journ. f. Landwirthsch. 1880, pag. 273. 951) HOLDEFLEISS, s. a. BIELER u. SCHNEIDEWIND (MÄRCKER), Die Vers.-Stat. Halle 1892, pag. 18. 951a) STIFT, Oest.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr., pag. 11. 952) WITHERS, Chem.-Ztg. 1890 Rep., pag. 133. 953) HÖNIG, Chem.-Ztg. 1890, pag. 868, 902. 954) HUSTON u. MC. BRIDE, American Experiment Station Record 1894, pag. 560. 955) GABRIEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 370; Chem.-Ztg. 1892, Rep., pag. 132. 955a) HUSTON u. MC. BRIDE, Amer. Exper. Station Record 1894, pag. 560. 956) WITZ, Bull. de la Soc. industrielle de Rouen 1882, pag. 416; 1883, pag. 169. 957) NASTJUKOFF, Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1892, pag. 493. 958) CROSS u. BEVAN, Chem. News 46, pag. 240; 63, pag. 210. 958a) SACC, Ann. chim. phys. (2) 25, pag. 218. 958b) PORTER, Ann. Chem. Pharm. 71, pag. 115. 959) LINDSEY u. TOLLENS, Ann. Chem. 267, pag. 366. 960) FLINT u. TOLLENS, Ann. Chem. 272, pag. 288. 961) FASSENDEN, Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 118. 962) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 963) Dieselben, Ber. 27, pag. 1061. 964) TROMP DE HAAS, Gött. Dissert. 965) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 213; Chem. News 64, pag. 63. 965a) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 966) PEARS, Journ, Chem. soc. 63, pag. 964. 967) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 56, pag. 199. 968) Dieselben, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 401. 969) NIGGL, Flora 64, pag. 545. 970) STREEB, Götting. Dissert. 1892, pag. 6. 971) IHL, Chemiker-Ztg. 1890, pag. 34, 304. 972) NICKEL, Chem.-Ztg. 1893, pag. 1413; Zeitschr. f. anal. Chem. 33, pag. 468. 972a) NICKEL, Ber. 26. Ref., pag. 831. 973) HANAUSEK, Chem.-Ztg. 1892, pag. 889. 974) IHL, Chem.-Ztg. 1890, pag. 1571, 1707. 975) v. HÖHNEL, Chem.-Ztg. 1891 Rep., pag. 258. 976) LANGE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14 pag. 15, 217. 977) BENEDICT u. BAMBERGER, Monatsh. f. Chem. 11,

pag. 260; Chem.-Ztg. 1891, pag. 224. 978) LINDSEY u. TOLLENS, Ann. Chem. 267, pag. 341. 979) HARPF, z. B. Berner Dissert. 1892. 980) GODEFFROY u. COULON, Chem.-Ztg. 1888 Rep., pag. 279; 1889 Rep., pag. 135. 981) FINKENER, Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 126. 982) BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys. (6) 25, pag. 364.

Pentite. Rhamnit. Mannit. 983) E. FISCHER und STAHEL, Ber. 24, pag. 538. 984) BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 556, 741. 985) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 1535. 986) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 633. 987) Ders., Ber. 27, pag. 2491. 988) M. SCHULZ und TOLLENS, Ber. 27, pag. 1892; M. SCHULZ, Göttinger Diss. 989) E. FISCHER und TAFEL, Ber. 21, pag. 1658. 990) E. FISCHER und PILOTY, Ber. 23, pag. 3102. 991) BOURQUELOT, Compt. rend. 108, pag. 568. 992) FERRY, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 541; 1891, 1, pag. 220. 993) MEUNIER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 412; Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 42; Compt. rend. 107, pag. 910; 108, pag. 408. 994) VINCENT und DELACHANAL, Compt, rend. 114, pag. 486; Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 619. 995) ROOS, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 1098. 996) Agric. chem. Centralbl. 1894, pag. 716. 997) KWASNIK, Ber. 25 Ref., pag. 111. 998) KACHLER, Monatsh. f. Chemie. 7, pag. 410. 999) FLÜCKIGER, Chemiker.-Zeit. Rep. 18, pag. 185. 999a) GRÜTZNER und PECHOLT, Archiv der Pharm. 233, pag. 1. 999b) MONTEVERDE, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1894, pag. 777. 1000) E. FISCHER und HIRSCHBERGER, Ber. 21, pag. 1805. 1001) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 1002) V. WACHTEL, Org. d. Central-Ver. f. Zucker-Industrie. Oesterr. Zuckerzeitschr. 1877, pag. 340. 1003) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 930. 1004) KILIANI, Ber. 21, pag. 2714. 1005) v. ZEPHAROVICH, Bull. Soc. chim. (2) 49, pag. 263. 1006) E. FISCHER, Ber. 23, pag 385. 1007) MÜLLER, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 329. 1008) DAFERT, Ber. 17, pag. 227. 1008a) CAZENEUVE, Ber. 22 Ref., pag. 685. 1009) IWIG und HECHT, Ber. 19, pag. 468. 1010) BROWN, Ber. 19 Ref., pag. 258, 463. 1011) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 831; 21, pag. 1805; 22, pag. 365. 1012) GLÄSER und MORAWSKI, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 787. 1013) EASTERFIELD, Ber. 24 Ref., pag. 763; Journ. chem. Soc. 59, pag. 306. 1014) FRANKLAND und FREW, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 443. 1015) GUIGNET, Ber. 22 Ref., pag. 687. 1016) DE FORCRAND, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 236. 1017) MOURGUES, Compt. rend. 111, pag. 111; Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 335. 1018) MAGNANINI, Ber. 23 Ref., pag. 542. 1019) GERNEZ, Compt. rend. 112, pag. 1360; Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 295. 1020) Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 6. 1021) MEUNIER, Compt. rend. 106, pag. 1425; 107, pag. 910 u. s. w. 1022) SKRAUP, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 443. 1023) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 1024) NEGRI, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 376; Zeitsch. f. Krystallographie 23, pag. 203. 1025) MEUNIER, Compt. rend. 107, pag. 346. 1026) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370. 1027) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 383. 1028) Ders., Ber. 27, pag. 1524.

Dulcit. Sorbit. Talit. Rhamnohexit. Heptit bis Nonit. 1029) E. FISCHER, u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1247. 1030) CROSSLEY, Ber. 25, pag. 2564. 1031) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1261. 1032) v. LIPPMANN, Ber. 25, pag. 3216. 1033) FRANKLAND u. FREW, Chem. Centralbl 1892 (1), pag. 443. 1034) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 1524. 1035) HITZEMANN u. TOLLENS, Ber. 22, pag. 1048. 1036) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 22 Ref., pag. 264; 25 Ref., pag. 325; Compt. rend. 108, pag. 147, 354 1037) FREUND, Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 445. 1038) v. LIPPMANN, Ber. 25, pag. 3219. 1039) MEUNIER, Ber. 23 Ref., pag. 566; Compt. rend. 111, pag. 49. 1040) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 567; Compt. rend. 111, pag. 51. 1041) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 1042) E, FISCHER u STAHEL, Ber. 24, pag. 2144. 1043) VINCENT u. DELACHANAL, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 869. 1044) GUIGNET, Ber. 22 Ref., pag. 758. 1045) GERNEZ, Compt. rend. 113, pag. 1031. 1046) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 24; HITZEMANN u. TOLLENS, Ber. 22, pag. 1048. 1047) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 567; Compt. rend. 111, pag. 51. 1048) M. SCHULZ u. TOLLENS, Ber. 27, pag. 1892; SCHULZ, Göttinger Diss. 1049) MEUNIER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 412, s. a. Cit. 993. 1050) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 24. 1051) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 24, pag. 535. 1052) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102, 3827. 1053) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 82. 1054) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (2) 49, pag. 849; 50, pag. 132, 548.

1055) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 936. 2231. 1056) GERNEZ, Compt. rend. 114, pag. 84; Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 346. 1057) MAQUENNE, Ber. 21 Ref., pag. 403; Ann. chim. phys. (6) 19, pag. 5. 1058) Derselbe, Ber. 21 Ref., pag. 798. 1059) E. FISCHER u. SMITH, Ann. Chem. 272, pag. 182. 1060) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 99. 1061) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 107.

Inosit. Quercit. Chinit etc. 1062) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (2) 48, pag. 162 1063) LAMBERT, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 25. 1064) GIRARD, Compt. rend. 73, pag. 426; 77, pag. 995. 1065) FLINT, Göttinger Dissert. 1892, pag. 55. 1066) FLINT u. TOLLENS, Ann. Chem. 272, pag. 289. 1067) MAQUENNE, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 264; Compt. rend. 109, pag. 812, 968; Ber. 24 Ref., pag. 193. 1068) COMBES, Compt. rend. 110, pag. 46; Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 424. 1069) GIRARD, Compt. rend. 110, pag. 84; Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 424. 1070) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 50. 1071) TANRET, Compt. rend. 109, pag. 908; Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 157. 1072) MAQUENNE u. TANRET, Compt. rend. 110, pag. 86. 1073) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 416. 1074) KANONNIKOFF, Journ. pr. Chem. 32, pag. 503. 1075) KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. 22, pag. 517. 1076) DESSAIGNES, Ann. Chem. Pharm. 81, pag. 103. 1077) WISLICENUS, Ber. 27, pag. 357. 1078) BAEYER, Ber. 25, pag. 1037. 1079) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 24, pag. 1887; 26, pag. 1835.

Saccharine u. Saccharinsäuren. 1081) M. SCHULZ u. TOLLENS, Persönl. Mittheil. 1082) PELIGOT, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 429. 1083) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 66. 1084) WALDEN, Ber. 24, pag. 2028. 1085) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3011. 1186) E. FISCHER, Ber. 22, pag. 2204; 23, pag. 937. 1087) FISCHER u. PASSMORE, Ber. 22, pag. 2733. 1088) SOROKIN, Ber. 21 Ref., pag. 399. 1089) KILIANI u. SANDA, Ber. 26, pag. 1649.

Pentonsäuren. Rhamnonsäure bis Isoarabinsäure. 1090) KILIANI, Ber. 21, pag. 3006. 1091) SCHNELLE, Göttinger Dissert. 1891, pag. 46. 1092) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 312. 1093) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2627. 1094) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 4219. 1095) WOHL, Ber. 26, pag. 744. 1096) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 306. 1097) BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 556. 1098) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 4214. 1099) RAYMAN, Ber. 21, pag. 2047. 1100) WILL u. PETERS, Ber. 21, pag. 1813. 1101) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 68. 1102) E. FISCHER u. MORELL, Ber. 27, pag. 390. 1103) E. FISCHER u. STEWART, Ber. 25, pag. 2555. 1104) BALLO, Ber. 22, pag. 750. 1105) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 25, pag. 1964. 1106) CONRAD, Ber. 25, pag. 2446.

Hexonsäuren. Gluconsäure. Mannonsäure. Galactonsäure. Gulonsäure. Chitonsäure. Glucuronsäure. Maltol. 1107) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 74. 1108) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2625. 1109) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 799, 804. 1110) BERG, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 882 1111) TIEMANN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 787. 1112) E. FISCHER n. PASSMORE, Ber. 22, pag. 2730. 1113) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2611. 1114) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370; E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 3218. 1115) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 376. 1116) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1257. 1117) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 935. 1118) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 3622. 1119) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 1526. 1120) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1247. 1121) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 71; Ber. 25 Ref., pag. 83. 1122) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 521. 1123) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 24, pag. 528. 1124) VAN T'HOFF, Die Lagerung der Atome im Raum. 2. Aufl. Braunschweig 1894, pag. 28. 1124) E. FISCHER u. TIEMANN, Ber. 27, pag. 138. 1126) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657. 1127) WILL u. PETERS, Ber. 21, pag. 1815. 1128) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3104. 1129) E. FISCHER u. MORELL, Ber. 27, pag. 382. 1130) MANN, Göttinger Dissert. 1894. 1131) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 275. 1132) v. UDRANSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 389. 1133) GÜNTHER u. TOLLENS, Ber. 23, pag. 1751; Landw. Vers. Stat. 39, pag. 450; DE CHALMOT, Göttinger Dissert. 1891. 1134) HIRSCHL, Ber. 24, pag. 579; Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 377. 1135) KÜLZ, Zeitschr. f. Bio-

logie 27, pag. 247. 1136) Lehmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 181. 1137) Blum, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 514. 1138) Nencki, Ber. 27, pag. 2732. 1139) Boutroux, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 565; Ber. 23 Ref., pag. 686. 1140) E. Fischer u. Piloty, Ber. 24, pag. 528. 1141) Brand, Ber. 27, pag. 808. 1142) Kiliani u. Bazlen, Ber. 27. pag. 3115. 1142a) Kiliani, Ber. 28, pag. 34.

Heptonsäuren (Gluco-, Manno-, Gala- Fructoheptonsäuren), Rhamnoheptonsäure, Octonsäuren, Nononsäuren, Bionsäuren. 1143) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 70, 87. 1144) Kiliani, Ber. 19, pag. 767. 1145) Kiliani u. Düll, Ber. 23, pag. 449. 1146) E. Fischer, Ber. 23, pag. 937. 1147) Düll, Ber. 24, pag. 348. 1148) Maquenne, Ber. 21 Ref., pag. 139; Compt. rend. 106, pag. 286. 1149) Kiliani, Ber. 21, pag. 915. 1150) E. Fischer u. Behringer, Ber. 23, pag. 936. 1151) Kiliani, Ber. 22, pag. 521, 1385. 1152) E. Fischer, Ber. 27, pag. 3189. 1153) E. Fischer u. Hirschberger, Ber. 22, pag. 370. 1154) E. Fischer u. Passmore, Ber. 23, pag. 2226. 1155) E. Fischer u. Hartmann, Ann. Chem. 272, pag. 190. 1156) E. Fischer u. Passmore, Ber. 22, pag. 2732. 1157) E. Fischer u. Smith, Ann. Chem. 272, pag. 182. 1158) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 3102. 1139) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 92. 1160) E. Fischer u. Passmore, Ber. 23, pag. 2233. 1161) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 3827. 1162) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 102. 1163) E. Fischer u. J. Meyer. Ber. 22, pag. 361. 1164) E. Fischer u. J. Meyer, Ber. 22, pag. 1941. 1165) Reinbrecht u. E. Fischer, Ann. Chem. 272, pag. 197. 1166) E. Fischer u. Beensch, Ber. 27, pag. 2478.

Trioxyglutarsäuren. 1167) Kiliani, Ber. 21, pag. 3006. 1168) Kiliani u. Scheibler, Ber. 21, pag. 3276. 1169) Will u. Peters, Ber. 22, pag. 1697. 1170) E. Fischer, Ber. 24, pag. 1844. 1171) E. Fischer u. Piloty, Ber. 24, pag. 4224. 1172) Dieselben, Ber. 24, pag. 4222.

Zuckersäure, (Gluco-, Manno-). 1173) Sohst u. Tollens, Ann. Chem. 245, pag. 1. 1174) Gans u. Tollens, Ann. Chem. 249, pag. 215; Ber. 21, pag. 2148. 1175) E. Fischer u. Piloty, Ber. 24, pag. 527. 1176) Schrötter, Monatsh. f. Chem 9, pag. 442; Ber. 21 Ref., pag. 658. 1177) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 937; 24, pag. 521. 1178) E. Fischer u. Crossley, Ber. 27, pag. 394. 1179) Maquenne, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 721. 1180) Kiliani, Ber. 24, pag. 524. 1181) E. Fischer, Ber. 24, pag. 539. 1182) Easterfield, Ber. 24 Ref., pag. 763. 1183) E. Fischer, Ber. 24, pag. 1845.

Schleimsäure. 1184) E. Fischer u. Hertz, Ber. 25, pag. 1247. 1185) Ruhemann u. Dufton, Ber. 24 Ref., pag. 951. 1186) E. Fischer, Ber. 23, pag. 937. 1187) Maumené, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 138. 1188) Oliveri u. Peratoner, Ber. 23 Ref., pag. 153. 1189) Zenoni, Ber. 23 Ref., pag. 766; Chem. Centralbl. 1890 (2), pag. 743. 1190) Schrötter, Monatsh. f. Chem. 9, pag. 442. 1191 E. Fischer, Ber. 24, pag. 2141. 1192) Derselbe, Ber. 24, pag. 2136. 1193) E. Fischer u. Crossley, Ber. 27, pag. 394. 1194) Berg, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 882. 1195) Ruhemann u. Dufton, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 26. 1196) Baeyer u. Rupe, Ann. Chem. 256, pag. 1, 22. 1197) Ruhemann u. Dufton, Ber. 24 Ref., pag. 951; Journ. Chem. Soc. 59, pag. 750. 1198) Ruhemann u. Blackmann, Ber. 23 Ref., pag. 501. 1199) Ruhemann u. Elliot, Ber. 23 Ref., pag. 742. 1200) Maquenne, Bull. Soc. chim. (2) 48, pag. 721. 1201) Limpricht u. Marquardt, Ann. Chem. 165, pag. 272. 1202) Skraup, Ber. 26 Ref., pag. 705; Monatsh. f. Chem. 14, pag. 470. 1203) Fortner u. Skraup, Monatsh. f. Chem. 15, pag. 200. 1204) Bülow, Ann. Chem. 236, pag. 196.

Isozuckersäure bis Ende. 1205) Tiemann, Ber. 27, pag. 118. 1206) Wegscheider, Ber. 19, pag. 1260. 1207) E. Fischer, Ber. 24, pag. 3622. 1208) Düll, Ber. 24, pag. 348. 1209) Kiliani Ber. 19, pag. 1916. 1210) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 91. 1211) Kiliani, Ber. 22, pag. 521. 1212) E. Fischer u. Hartmann, Ann. Chem. 272, pag. 190. 1213) Winter, citirt nach 1214. 1214) Prinsen-Geerligs Chemiker-Zeitg. 1892 Rep., pag. 280. 1215) Kronberg, Zeitschrft d. Ver. 1890, pag. 31. 1216) Chemiker-Zeitg. 1893, pag. 1487, 1793; Zeitschrft. d. Ver. 1893, pag. 65; Chem. Centralbl. 1893 1, pag. 1074.

Nachtrag[1]).

Octylalkohole*), $C_8H_{18}O$.

1. Primärer (Normaler) Octylalkohol, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, findet sich in Form von Octylacetat im ätherischen Oel der Früchte des gemeinen Bärenklaus, *Heracleum spondylium* (1), desgleichen im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum* neben Hexylbutyrat (2) und bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* (3). Nach SCHORLEMMER (4) soll er auch aus Petroleumoctan zu gewinnen sein. Zur Darstellung erhitzt man die Oele mit Kalilauge bezw. alkoholischem Kali, scheidet mit Wasser ab, trocknet über frisch gebranntem Katk und fractionirt.

Farblose, ölige, stark aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 195·5° (corr.) siedet. Spec. Gew. 0·8375 bei 0°, 0·830 bei 16°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) $= 1 + 0{\cdot}00075268\,t + 0{\cdot}0000013293\,t^2 + 0{\cdot}0000000034642\,t^3$. (5). Chromsäuregemisch oxydirt zu Octylsäure.

2. Secundärer Octylalkohol, Methylhexylcarbinol, Caprylalkohol, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$, entsteht bei der Destillation von Ricinusöl [wofür auch Purgureiaöl aus den Früchten von *Curcas purgans* dienen kann (6)] oder Ricinölsäure mit Aetzalkalien (7). Daneben entstehen Heptylalkohol und andere Produkte, je nach der Beschaffenheit der Ricinusölseife (8). Der Alkohol kann ferner aus Petroleumoctan erhalten werden (9).

Darstellung: 100 Thle. Ricinusöl werden mit 120 Thln. reiner 15 proc. Kalilauge unter beständigem Umrühren eine halbe Stunde erhitzt, und zu der Masse dann nach und nach 200 Thle. Wasser hinzugefügt. Nach längerem Stehen erstarrt das Gemisch zu einer festen Masse. 1·5 Kilo dieser Seife werden mit 510 Grm. fein gepulverten Kalihydrats vermischt und aus einer Kupferretorte schnell destillirt. Das Oel des Destillats wird getrocknet und fractionirt (10).

Farblose, aromatisch, wenig angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 179·5 (11); spec. Gew. 0·823 bei 16° (NEISON). Siedep. 179 bis 179·2 unter 762 Millim.; spec. Gew. 0·67815 bei 179°/4° (12). Siedep. 177·6 bis 177·8 unter 745·4 Millim.; spec. Gew. 0·8193 bei 20°/4° (13). Siedep. 75·5 unter 10·1 Millim.; 83·7° unter 23·02 Millim.; 93·5° unter 47·64 Millim.; 103·3° unter 78 Millim.; 108·2° unter 118·92 Millim.; 178·5° unter 760 Millim. (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck, 92). — Der secundäre Octylalkohol ist in Wasser gar nicht, in Alkohol, Aether, Essigsäure leicht löslich. Auf Papier hinterlässt er einen öligen Fleck.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylhexylketon, dann Essigsäure und Normalcapronsäure (14). Wird er mit wenig Jodmethyl erhitzt, so entsteht Octylen und Wasser (15).

SCHORLEMMER (16) erhielt aus dem aus Caprylalkohol dargestellten Octan durch Chlorirung und Verwandlung des Monochlorides in den Alkohol ein Aethylamylcarbinol, $C_2H_5(C_5H_{11})CHOH$ vom Siedep. ca. 180°, welches bei der Oxydation ein Keton und dann Propionsäure und Valeriansäure gab.

---

[1]) Durch ein Versehen sind im I. Bd. Art. »Alkohole« die Octylalkohole nicht behandelt worden, die deshalb hier ihren Platz finden sollen.

*) 1) ZINCKE, Ann. Chem. 152, pag. 1; MÖSLINGER, Ann. Chem. 185, pag. 26. 2) FRANCHIMONT u. ZINCKE, Ann. Chem. 163, pag. 193. 3) RENESSE, Ann. Chem. 166, pag. 80. 4) SCHORLEMMER, Ann. Chem. 152, pag. 155. 5) ZANDER, Ann. Chem. 224, pag. 84. 6) SILVA, Compt. rend. 67, pag. 1216. 7) BOUIS, Ann. 80, pag. 304; 92, pag. 395; 97, pag. 34; Compt. rend. 41, pag. 603; RAILTON, Journ. Chem. Soc. 6, pag. 205; WILLS, Journ. Chem. Soc. 6, pag. 307; MOSCHNIN, Ann. Chem. 87, pag. 111; SQUIRA, Ann. Chem. 92, pag. 400; LIMPRICHT, Ann. Chem. 93, pag. 242; STÄDELER, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 241; DACHAUER,

3. Methyldipropylcarbinol, $CH_3 \cdot C(C_3H_7)_2OH$.

Darstellung: 1 Mol. Butyron und 3 Mol. Jodmethyl werden in einem in kaltem Wasser stehenden Kolben am Rückflusskühler mit so viel feingekörntem, frisch geglühtem Zink, dass dasselbe nur eben die Flüssigkeit überragt, so lange stehen gelassen, bis der grösste Theil des Gemisches krystallinisch geworden ist. Dann wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und der Kolbeninhalt nach längerem Stehen in Eiswasser gegossen. Hierauf wird auf dem Sandbade destillirt, das Oel des Destillates mit geschmolzener Potasche getrocknet und fractionirt (17).

Ziemlich bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedepunkt 161·5° (corr.) Leicht in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Wasser löslich. Spec. Gew. 0·82357 bei 20°/0°; 0·82479 bei 20°/20°; 0·81506 bei 30°/0°; 0·81746 bei 30°/30°; 0·81080 bei 35°/0°; 0·81389 bei 35°/35°. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt Essigsäure, Propionsäure, kleine Mengen von Kohlensäure und Buttersäure (17).

Methyldipropylcarbinol-Essigäther, $C_8H_7O \cdot C_2H_3O$, entsteht aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid bei 12stündigem Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr.

Farblose Flüssigkeit von dem schwachen, charakteristischen Geruch der Essigäther höherer Alkohole. Siedep. 174 bis 176° (corr.) Spec. Gew. 0·8738 bei 0°, 0·8588 bei 20° (17).

4. Aethylisoamylcarbinol, $(C_2H_5)_2CH \cdot CH \cdot OH \cdot C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bromacetylbromid (18). Siedep. 164 bis 166°. Verbindet sich mit Jodwasserstoff, jedoch nur in der Wärme. Phosphorpentachlorid führt in das Chlorid über (18).

5. Diäthylpropylcarbinol, $(C_2H_5)_2 C(C_3H_7)OH$, zuerst von Butlerow (19) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Butyrylchlorid erhalten. Nach Sokoloff (20) erhält man es ähnlich wie 3) aus Jodäthyl, Zink und Aethylpropylketon.

Ziemlich bewegliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. 160·5° (corr). (Sokoloff), 145 bis 155° (Butlerow). Spec. Gew. 0·83794 bei 20°/0°; 0·83918 bei 20°/20°; 0·83791 bei 20°/4° (Sokoloff). Die Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure.

Diäthylpropylcarbinol-Essigäther, $C_{10}H_{20}O_2$, entsteht aus dem Alkohol und Essigsäureanhydrid bei 10stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. Siedep. 176 bis 178° (20).

6. Diäthylisopropylcarbinol, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, entsteht aus 1 Thl. Isobutyrylchlorid und 2 Thln. Zinkäthyl neben Aethylisopropylcarbinol und Aethylisopropylketon (21).

Ann. Chem. 106, pag. 269; Petersen, Ann. Chem. 118, pag. 69; Chapman, Journ. Chem. Soc. 18, pag. 290. 8) Neison, Journ. Chem. Soc. (2) 12, pag. 301, 507, 837. 9) Schorlemmer, Ann. Chem. 152, pag. 152; Pelouze, Cahours, Jahresber. 1863, pag. 528. 10) Freund u. Schönfeld, Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 3353. 11) Schorlemmer, Jahresber. 1875, pag. 285. 12) Schiff, Ann. Chem. 220, pag. 103. 13) Brühl, Ann. Chem. 203, pag. 28. 14) Schorlemmer, Ann. Chem. 147, pag. 224; Ber. d. D. chem. Ges. 7, pag. 1129. 15) Wolkow, Journ. der russ. chem. Ges. 21, pag. 337. 16) Schorlemmer, Ann. Chem. 152, pag. 152. 17) Gortaloff u. Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. (2) 33, pag. 202. 18) Winogradow, Ann. Chem. 191, pag. 141. 19) Butlerow, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 617. 20) Sokoloff, Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, pag. 440. 21) Grigorowitsch u. Pawlow, Journ. d. russ. chem. Ges. 1891 (1), pag. 169; Ber. d. D. chem. Ges. 24 Ref., pag. 667. 22) Butlerow, Ann. Chem. 189, pag. 53. 23) Williams, Journ. Chem. Soc. 1877, 1, pag. 541; 1879, 1, pag. 125. 24) Clermont, Jahresber. 1868, pag. 449; 1869, pag. 373.

Siedep. 159·5 bis 161° unter 749,7 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8463 bei 0°; 0·8295 bei 20°.

7. Isodibutol, $(CH_3)_3C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2OH$, entsteht aus der Verbindung von Jodwasserstoff und Diisobutylen durch Behandlung mit Silberoxyd (22).

Dicke, nach Campher und Schimmel riechende Flüssigkeit. Siedep. 146·5 bis 147·5. Spec. Gew. 0·8417 bei 0°. Erstarrt bei — 20° zu Nadeln. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$.

8. Diisobutylhydrat, Isoctylalkohol.

a) Primärer Isoctylalkohol, $(CH_3)_2C_4H_9(CH_3)CH_2\cdot OH$, entsteht aus den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Diisobutyl durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge nach vorheriger Acetylirung (23).

Nach Orangen riechende Flüssigkeit, welche bei — 17° noch nicht fest wird. Siedep. 179 bis 180°. Spec. Gew. 0·841 bei 0°; 0·828 bei 20°; 0·821 bei 30°/4°. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert eine Säure $C_8H_{16}O_2$ vom Siedep. 218 bis 220°.

b) Secundärer Isoctylalkohol, $(CH_3)_2\cdot C_2H_3(CH\cdot OH)CH(CH_3)_2$, entsteht neben dem eben beschriebenen in sehr geringer Menge (WILLIAMS).

Flüssigkeit, schwächer als der primäre Alkohol riechend. Siedep. 160 bis 163°. Spec. Gew. 0·820 bei 15°; 0·811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ein Keton, $C_8H_{16}O$, vom Siedep. 159 bis 161°, welches bei weiterer Oxydation Essigsäure liefert. Nebenbei entsteht noch eine Säure, wahrscheinlich Isobuttersäure.

9. Caprylenhydrat, $C_8H_{18}O$. Aus Caprylenacetal und Kali (24).

Durchsichtige, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Spec. Gew. 0·811 bei 0°; 0·793 bei 23°. Weder längeres Erhitzen auf 280°, noch Salzsäuregas wirken zersetzend. Dagegen entsteht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr Caprylenchlorhydrat. Die Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol (24). D. Red.

Schluss des Werkes: Mai 1895.

Druckfehlerverzeichniss für Band VI.

pag. 57, Zeile 8 v. u. lies »60 Cbcm. Wasser« statt »30 Cbcm. Wasser«.

Druckfehlerverzeichniss für Band XIII.

pag. 230, Zeile 1 v. o. lies »Chromsaures Wismuth« statt »Chlorsaures Wismuth«.
„ 265, „ 4 v. o. lies »Atome« statt »Atomen«.
„ 384, „ 25 v. u. lies »o-Nitrophenyl-α-bromacroleïn« statt »o-Nitrophenyl-α-chloracroleïn.
„ 406, „ 18 v. o. lies »o-Nitro-m-oxyzimmtsäure« statt »o-Nitro-m-oxyzimmtsäuren«.
„ 407, „ 23 v. o. lies »Diazozimmtsäuren« statt »Diazozimmtsäure«.
„ 421, „ 22 v. u. lies »Phenylalanin« statt »Phenylanalin«.
„ 556, „ 20 v. o. lies »Wasserfreies Zinnselenür« statt »Wasserfreies Zinkselenür«.
„ 558, „ 6 v. o. lies »Zinnphosphid« statt »Zinkphosphid«.
„ 559, „ 9 v. o. lies »$SnCl_2$« statt SnCl(2)«.
„ 559, „ 22 v. o. lies »MARX« statt »MARY«.
„ 559, „ 23 v. o. lies »WILLIAMS« statt »WILLIAM«.
„ 560, „ 4 v. o. lies »entsprechenden Zahl 6·53« statt »entsprechenden 6.53«.
„ 648, „ 25 v. o. lies

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COH \\ \text{Dextrose} \\ \text{Mannose} \end{array} \begin{array}{l} + H_2N_2C_6H_5 \\ \\ + H_2N_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C{:}HN_2C_6H_5 + H_2O \\ CH{:}HN_2C_6H_5 + H_2O + 2H \\ \text{Glycosazon (Schmp. 204°).} \end{array}$$

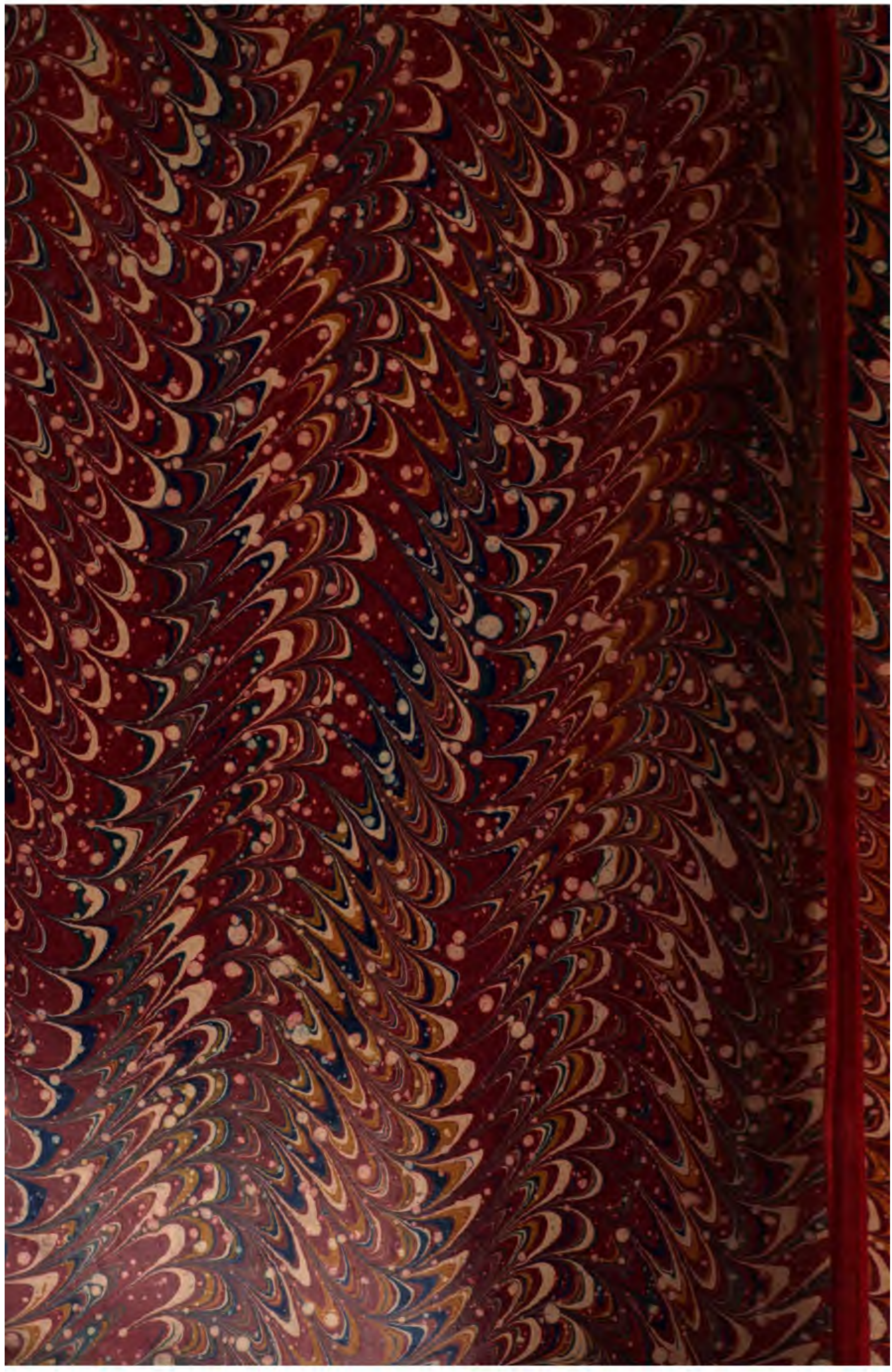
„ 670, „ 14 v. u. lies »Glucose, $C_6H_{12}O_6$« statt a) Glucose, $C_6H_{12}O_9$«.
„ 671, „ 13 v. o. lies »d-Glucose« statt »a) d-Glucose«.
„ 683, „ 14 v. u. lies »1 bis 2 Cbcm.« statt »12 Cbcm.
„ 695, „ 10 v. u. lies »25 Cbcm.« statt »20 Cbcm.«.
„ 705, „ 11 v. o. lies »$C_6H_{12}O_4 \cdot N_2HC_6H_5$« statt »$C_6H_{12}N_4 \cdot N_2HC_6H_5$«.
„ 723, „ 9 v. o. lies »MAREK« statt »MARCK«.
„ 723, „ 16 v. u. lies »E. FISCHER« statt »E. EISCHER«.
„ 724, „ 22 v. o. lies »CROSS« statt »GROSS«.
„ 730, „ 2 v. u. lies »23,048 Grm.« statt »13.024 Grm.«.
„ 730, „ 14 v. o. lies »(702)« statt »(701)«.
„ 730, „ 20 v. o. lies »DELTOUR« statt »DELTEUR«.
„ 732, „ 29 v. o. lies »WORTMANN« statt »WERTMANN«.
„ 733, „ 8 v. o. lies »$(\alpha)_D = + 83° + 0{,}07014\ p$ (738); $= + 88{,}6°$ (739)«.
„ 743, „ 20 v. u. lies »SJÖQUIST« statt »SJOQVIST«.
„ 745, „ 13 v. u. lies »Salzsäure« statt »Zalzsäure«.
„ 746, „ 8 v. u. lies »BORUTTAU« statt »BORUTTAN«.
„ 756, „ 19 v. o. lies »Conophallus Konnjaku« statt »Conophallus konjaku«.

Register für Band XIII.

Nachtrag.

Breslau. Eduard Trewendt's Buchdruckerei
(Setzerinnenschule).






DUE NOV 8 1927